

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Robert HOUOT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la flottation de la wolframite

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 décembre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. M. ROUBAULT	Président
J. BOLFA	} Examineurs
A. BERNARD	
M. DURAND	} Invités
P. BLAZY	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Robert HOUOT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la flottation de la wolframite

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 décembre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. M. ROUBAULT Président

J. BOLFA
A. BERNARD } Examineurs

M. DURAND
P. BLAZY } Invités

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Doyen

M. URION

Assesseur

M. ECHEVIN

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires :

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN.

Maîtres de conférences honoraires :

MM. RAUX, LIENHART

Professeurs

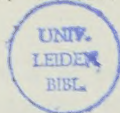
MM. URION	Chimie biologique	MM. DUVAL	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	COPPENS	Radiogéologie
ROUBAULT	Géologie	FRUHLING	Physique
VEILLET	Biologie animale	LIONS	M. M. P.
ECHEVIN	Botanique	SUHNER	Physique expérimentale
WAHL	Chimie organique industrielle	HILLY	Géologie
BARRIOL	Chimie théorique	LE GOFF	Génie chimique
BIZETTE	Physique	CHAPON	Chimie biologique
GUILLIEN	Electronique	HEROLD	Chimie industrielle
GIBERT	Chimie physique	SCHWARTZ	Exploitation minière
HERVE	Calcul différentiel et intégral	GAYET	Physiologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	MANGENOT	Phytopathologie
DAVID	Chimie organique	MALAPRADE	Chimie
BOLFA	Minéralogie	N.	Physique
NICLAUSE	Chimie	N.	Zoologie
FAIVRE	Physique appliquée	N.	Mécanique physique
AUBRY	Chimie minérale		

Maîtres de conférences

MM. WERNER	Botanique	MM. CONDÉ	Zoologie
GARNIER	Agronomie	GOSSE	Génie chimique
BRUHAT	Mathématiques générales	CHAMPIER	Physique
HADNI	Physique	GAY	Chimie biologique
Mme ROIZEN	Physique	CLIN	Paléontologie
REGNIER	Physico-chimie	ROCCI	Géologie
KERN	Minéralogie	MM. WEISS	Physique M. P. C.
WEPPE	Minéralogie appliquée	Mme BASTICK	Chimie M. P. C.
BERNARD	Géologie	MM. VUILLAUME	Psychophysiologie
ARAGNOL	Mathématiques (prop.)	N.	Mathématiques
BONVALET	Mécanique appliquée	PIERRET	Maître de conférences adjoint
BASTICK	Chimie		
M RENARD	Physique théorique et nucléaire		

Secrétaire

M. CARON



Contribution à l'étude de la flottation de la wolframite



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555809_0019

AVANT-PROPOS

Toute recherche nécessite un esprit d'équipe sans lequel tous les efforts sont voués à un échec quasi certain. Je tiens donc à remercier très sincèrement tous ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Quand, après les trois années d'Elève-Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, je me suis dirigé vers une spécialisation dans le Traitement des Minerais, j'ai trouvé dans l'Ecole les conditions favorables pour réaliser un programme de recherches. En effet, depuis de nombreuses années, Monsieur le Professeur Marcel Roubault est persuadé de l'importance de cette branche de l'Industrie minière. Il s'est attaché à la réalisation, puis à l'agrandissement de la Station de Concentration des Minerais arrivée aujourd'hui à une nouvelle étape : les installations de Vandoeuvre, en cours d'achèvement, permettent d'envisager tous les espoirs scientifiques et techniques pour le plus grand renom de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy. La construction de cette Unité-Pilote a été pour moi une expérience non négligeable, qui m'a permis de concrétiser les aspects insoupçonnés de toute réalisation industrielle ou semi-industrielle.

Je dois aussi mes remerciements à Messieurs J. Bolfa et A. Bernard, mes anciens Professeurs de Minéralogie et de Géologie Appliquée. En toute occasion, ils m'apportèrent conseils et avis avec toujours la même compréhension et la même spontanéité. C'est pour moi un honneur de les voir réunis dans ce jury.

Monsieur M. Durand, Ingénieur à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, et Monsieur P. Blazy, actuellement Chef de la Station d'Essais de Vandoeuvre, furent des juges impartiaux des résultats obtenus.

Monsieur M. Spada, dont l'enseignement m'a révélé le Traitement des Minerais, fut, pour moi, un guide sûr. Il était le plus apte pour juger de l'importance du Tungstène quand il me confia ce travail. Par ces critiques pertinentes, il sut m'éviter de nombreux tâtonnements stériles et des démarches inutiles.

Monsieur R. Testut, Directeur Technique de la Société "Minerais et Métaux" me permit de travailler dans ses laboratoires. Je lui en suis très sincèrement reconnaissant, et le remercie, ainsi que Messieurs Raffinot, Gy, Formanek, Brandela, Lefèvre, qui, spontanément, m'aidèrent à réaliser les recherches sans lesquelles cet ouvrage n'aurait pu être mené à bien.

Monsieur le Professeur M. Rey, par l'intérêt qu'il prit à ces investigations, m'apporta un soutien efficace, m'aida à comprendre les résultats obtenus et m'autorisa à les confronter avec ceux obtenus, parallèlement, dans les laboratoires de "Minerais et Métaux".

Je tiens à remercier spécialement Monsieur P. Bristiel, Secrétaire général de l'Ecole Nationale supérieure de Géologie, qui mit à ma disposition tous les moyens dont il disposait.

Je ne peux oublier tous mes amis Techniciens, sans lesquels les essais n'auraient pu être réalisés : MM. Magnol, Marquès, Devittori, Rugraff, m'apportèrent leur aide précieuse. Madame Fabriès effectua, avec la plus grande compétence, les analyses chimiques indispensables. M. Lestreit dessina les planches de cet ouvrage. Je les associe à tous les Techniciens de "Minerais et Métaux", que je ne peux malheureusement pas tous citer ici.

La réalisation matérielle du manuscrit a été faite par Melles C. Petit et M. Haven, MM. Bauer, Cuny et Remy, avec un dévouement que je me fais un devoir de souligner.

R. H., Novembre 1960.

Sommaire et Résumés

SOMMAIRE

	Pages	Pages
Résumés	9 - 10	Introduction 11
Première Partie - PRELIMINAIRES		
Chapitre I - Historique du tungstène		13
II - Ressources, production, consommation et cours du tungstène		14
III - Les minéraux du tungstène		16
IV - Traitement des minerais de tungstène		18
V - Gîte de wolframite des Montmins (Allier)		19
VI - Gîte de wolframite de Panasqueira		25
Deuxième Partie - ETUDE DES PHENOMENES LIES A LA FLOTTATION PAR ECUMES		
Chapitre I - La flottation par écumes		29
II - Buts de l'étude		31
III - Mesure des angles de contact		31
IV - Phénomènes électriques		33
V - Taux de récupération		39
VI - Vitesse de sédimentation		41
VII - Précision des mesures		41
VIII - Corrélations		42
IX - Solutions de réactifs et minerais		45
Troisième Partie - RESULTATS		
Chapitre I - Angles de contact		49
II - Potentiel électrocinétique		51
III - Récupération		58
IV - Vitesse de sédimentation		66
V - Corrélations		75
Quatrième Partie - INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS GENERALES		
Chapitre I - Propriétés électrochimiques des solutions diluées		77
II - Modifications des interfaces		80
III - Conclusions générales		84
Bibliographie		87
Table des illustrations	91	Table des matières 93

RÉSUMÉ

La présente étude a mis en oeuvre différents moyens expérimentaux pour tester les phénomènes physico-chimiques de surface qui régissent le processus de la flottation par écumes. Le matériau utilisé est de la wolframite provenant, d'une part, de la mine des Montmins (Allier) et, d'autre part, de Panasqueira (Portugal).

Quatre méthodes ont été simultanément essayées sur des échantillons de minéraux purs avec des collecteurs anioniques de la série des acides gras : la mesure de récupération par la flottation en microcellule de laboratoire ; la mesure du potentiel électrocinétique par la méthode du potentiel d'écoulement ; la mesure des vitesses de sédimentation ; la mesure des angles de contact.

Les résultats ont été ensuite comparés par calculs statistiques.

Il ressort de cette étude que deux domaines de flottation ont été isolés en fonction du pH : une flottation en milieu alcalin qui est celle généralement utilisée dans l'industrie ; une flottation en milieu acide, très sensible aux variations du pH, mais qui est en général plus sélective.

Dans le premier cas, le potentiel électrocinétique atteint sa valeur la plus fortement négative ; le collecteur est sous forme ionique. Dans le second cas, le potentiel électrocinétique est voisin de zéro, ceci correspondant au point de charge nulle des particules de wolframite ; le collecteur est sous forme micellaire.

ABSTRACT

This paper describes different experimental methods which have been put into operation for studying the physico-chemical surface phenomena which controls the process of froth flotation. The material used is wolframite coming from the mine of Montmins (Allier) and that of Panasqueira (Portugal).

Four methods were simultaneously tried upon the pure mineral samples with fatty acids as anionic collectors : measurement of recuperation by flotation with laboratory microcell ; measurement of electrokinetic potential using the method of streaming potential ; measurement of the rate of sedimentation ; measurement of contact angles.

The results were then compared using statistical methods.

The studies have brought to light two types of flotation depending upon the pH : flotation in alkaline medium which is generally employed in industry ; flotation in acid medium, very sensible to pH variations, but in general more selective.

In the first case, the zeta potential reaches its highest negative value ; the collector is in the ionic form. In the second case, the zeta potential is in the neighbourhood of zero, which corresponds to the zero point of charge of wolframite particles ; the collector is in the micellaire form.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Untersuchung werden verschiedene Methoden zur experimentellen Untersuchung der Oberflächeneffekte in physikalisch-chemischer Hinsicht angewendet um die Prozesse der Schaumflotation zu studieren. Das der Untersuchung zugrunde liegende Material ist Wolframit der z.T. aus den Gruben von Montmins (Allier) stammt, zum anderen Teil von Panasqueira (Portugal).

Vier verschiedene Methoden fanden gleichzeitig Anwendung auf Muster des reinen Minerals mit anionischen Sammlern aus der Serie der Fettsäuren : die Messung des Ausbringens durch Flotation in Labor-

mikrozellen ; die Messung des elektrokinetischen Potentials nach der Methode des Strömungspotentials ; die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit ; die Messung des Grenzwinkels.

Die Ergebnisse wurden schliesslich mit statistischen Rechnungen verglichen.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich dass in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei günstige Bereiche der Flotation existieren : erstens, eine Flotation im alkalischen Milieu : das ist die in der Industrie hauptsächlich angewandte Methode ; zweitens, eine Flotation im sauren Milieu - die sehr empfindlich ist auf Änderungen des Ph-Werts, aber im allgemeinen eine bessere Selektion ergibt.

Im ersten Fall erreicht das Zetapotential seinen stärksten negativen Wert ; der Sammler liegt in ionischer Form vor. Im zweiten Fall ist das Zetapotential nahe null, das entspricht der Ladung null der Wolframteilchen. Der Sammler liegt in Form von Mizellen vor.

Содержание

Роберт Уот

К вопросу обогащения волфрамита методом флотации

В настоящей работе сообщаются результаты опытов проведенных различными экспериментальными техниками с целью изучения поверхностных физико-химических явлений, существенных для процесса пенной флотации.

При проведении исследований применялись : минералогически чистый волфрамит из рудника дес Монмен (Аллиер) или из месторождения Панаскуейра (Португалия) и анионные жирнокислотные собиратели.

Испытаниями установлено : - показатели извлечения методом флотаций в лабораторной микромашинке, - значения ζ -потенциала методом потенциала протекания, - значения скоростей седиментации, - значения краевых углов.

Результаты измерений сопоставлялись затем с применением статистических вычислений.

Из опытных данных вытекает, что по значениям pH можно выделить две области флотации : - флотацию в щелочной среде, т.е. флотацию обычно применяемую в обогатительной технике, - флотацию в кислой среде, очень чувствительную на изменения значения pH, но значительно более избирательную.

В первом случае ζ -потенциал приобретает большие отрицательные значения : собиратель присутствует в ионной форме. Во втором случае ζ -потенциал близок нулю, что отвечает присутствию собирателя в виде мицелл.

Introduction

Le tungstène a vu, depuis un demi-siècle, un développement considérable de ses applications. C'est donc un métal relativement neuf.

Son emploi le plus répandu est représenté par les alliages. Les alliages contenant du tungstène sont très nombreux et font que ce métal présente un intérêt stratégique certain. De ce fait, ses cours sont très sensibilisés par les conditions politiques de l'heure.

Les minerais de tungstène sont essentiellement de deux types : la *wolframite* (et ses variétés extrêmes ferbérite et hubnérite), tungstate de fer et de manganèse, et la *scheelite*, tungstate de calcium. Ces minerais sont caractérisés par une densité élevée. Le procédé de récupération fut donc, logiquement, d'abord fondé sur des méthodes gravimétriques. Ces méthodes restent encore aujourd'hui essentielles dans la production de concentrés marchands.

Cependant, depuis quelques décennies, les "laveurs" se sont préoccupés de traiter les fines particules par flottation, d'abord pour éliminer les sulfures souillant les concentrés, puis pour récupérer des minéraux proprement dits de tungstène.

Les premiers résultats favorables ont été obtenus avec la *scheelite*, sous l'impulsion des chercheurs américains : la *scheelite* est, en effet, le minéral essentiel des mines de tungstène des Etats-Unis.

Les études se sont ensuite étendues à la *wolframite*, qui est le minéral du tungstène mondialement le plus répandu. Les résultats obtenus sont encore très fragmentaires, et les études datent surtout de la deuxième guerre mondiale à nos jours.

PREMIÈRE PARTIE

Préliminaires

I. - HISTORIQUE DU TUNGSTÈNE ⁽¹⁾

A. - DES ORIGINES A 1900

Les mots suédois *tung* et *sten* (pierre dure) ont donné son nom au tungstène.

L'origine de "wolframite" est plus obscure. On pense généralement à l'allemand : *Wolf* et *Rahm* (écume de loup) qui ferait allusion à la présence de ce minéral dans les minerais d'étain. Son existence rendait difficile les opérations de fonderie de l'étain, qui était, en quelque sorte, "dévoré" par la présence de wolframite. A cette époque, on n'avait pas réalisé que cette impureté très nuisible était un nouvel élément.

En 1781, Carl Scheele, le chimiste suédois, montra que le minéral, appelé plus tard scheelite, contenait un acide particulier qui était combiné au calcium, et qu'il a appelé acide tungstique. A la même époque, Tobern Bergman était persuadé que cet acide dérivait d'un métal qu'il ne put isoler.

En 1783, des chimistes espagnols, les frères Elhuyar, montrèrent que la wolframite contenait ce même acide. Ils réussirent à isoler des globules de l'élément métal. Ils constatèrent aussi que cet élément était combiné avec le fer et le manganèse, au lieu de calcium comme dans le cas de la scheelite.

Pour la production de certains alliages, les premiers brevets ont été pris par Oxland en 1847 (Angleterre), puis en 1857 par Oxland et Mushet. En 1898, F.W. Taylor et Maunsel White développent les aciers spéciaux pour outils à coupe rapide, dont les compositions sont toujours valables de nos jours. Leurs aciers, présentés à l'Exposition de Paris de 1900, furent accueillis avec enthousiasme. En fait, leur pouvoir de conserver un effet tranchant au rouge sombre permettait de révolutionner l'industrie des outils d'acier.

B. - DE 1900 A NOS JOURS : L'ESSOR

Les principales étapes du développement des possibilités d'emploi du tungstène sont marquées par les travaux suivants :

- Just et Hannaman (1904) fabriquent les premiers filaments de lampe.
- Coolidge (1909) obtient le premier brevet pour la fabrication de tungstène ductile, rendant commercialisables les filaments pour lampes à incandescence.
- H. Moissan (1898) réalise le premier carbure de tungstène, malheureusement, encore trop fragile. Ce problème a été résolu dans les laboratoires Krupp, à Essen (1927) en utilisant un ciment de cobalt.
- Le ferrotungstène, en tant qu'addition dans l'acier, a été produit pour la première fois aux Etats-Unis entre 1916 et 1918.

(1) J.B. Zadra (1948).

La direction des recherches actuelles sur le tungstène tend à développer les alliages utilisables vers 1400°C et même au-dessus.

Le tableau I montre quelques compositions d'alliages utilisés en quantités appréciables dans des conditions critiques de haute contrainte et de haute température.

	S-816	NA-22 H (Blaw-Knox)	X-40 (Stellite 31)	L-605 (Stellite 25)
Carbone	0,50 %	0,50 %	0,50 %	0,15 % max.
Chrome	20,00 %	28,00 %	25,00 %	20,0 %
Nickel	20,00 %	48,00 %	10,00 %	10,0 %
Molybdène	4,00 %	-	-	-
Columbium	4,00 %	-	-	-
Tungstène	4,00 %	5,00 %	7,50 %	15,0 %
Cobalt	45,00 %	-	complément	complément
Fer	5,00 % max.	complément	2,0 % max.	2,0 % max.
Préparation	Forgé	Moulé	Moulé	Forgé
Usage principal	Pales de réacteur	Support de four	Pales de réacteur	Chambre de combustion des réacteurs

TABLEAU I

Compositions d'alliages à base de tungstène utilisés pour les hautes températures (d'après Zadra, 1959).

En France, on peut citer l'alliage T.P.A. pour soupapes d'échappement, utilisé pour les moteurs d'avions ou moteurs à hautes performances (C = 0,5 % ; Cr = 12 % ; Ni = 12 % ; W = 3 % ; Fe = 72,5 %).

II. - RESSOURCES - PRODUCTION - CONSOMMATION ET COURS DU TUNGSTÈNE

Les minéraux du tungstène recherchés comme minerais sont la wolframite, la ferbérîte, l'hubnérîte et la scheelite. La scheelite est surtout présente aux Etats-Unis et en Corée ; les autres minéraux fournissent les tonnages les plus importants.

Les réserves mondiales sont estimées à environ 1,4 million de tonnes de tungstène métal.

D'après le tableau ci-dessous, on peut juger que l'Asie possède les plus fortes réserves (associées d'ailleurs aux gîtes à hautes teneurs), tandis que l'Amérique, l'Europe et l'Océanie n'ont que des gîtes de faibles teneurs.

Réserves estimées : Chine	1 000 000 tonnes de tungstène
U. S. A.....	70 000 "
République de Corée .	50 000 "
Bolivie	35 000 "
Birmanie	35 000 "
Brésil.....	15 000 "
Portugal.....	15 000 "

La production a subi des fluctuations très importantes. Ainsi, aux Etats-Unis, depuis la deuxième guerre mondiale, les tonnages suivants ont été produits (en millions de livres de tungstène métal) :

1946 : 4,6 1948 : 4,0 1950 : 9,2 1955 : 15,8
 1947 : 3,0 1949 : 2,9 1954 : 13,1 1956 : 14,3

A partir de 1956, différents facteurs ont altéré cette production qui a subi, en 1958, une crise très grave. Ce sont : une surproduction consécutive à la forte demande due à la guerre de Corée ; l'arrêt du programme de recherches domestiques aux Etats-Unis ; l'arrivée à saturation des stocks des Etats-Unis ; la réapparition des exportations coréennes ; les nouvelles productions chinoises et russes sur le marché européen.

La production mondiale, qui était en 1956 de 84 000 tonnes de tungstène, est revenue à 63 000 tonnes en 1958, niveau où elle s'est stabilisée.

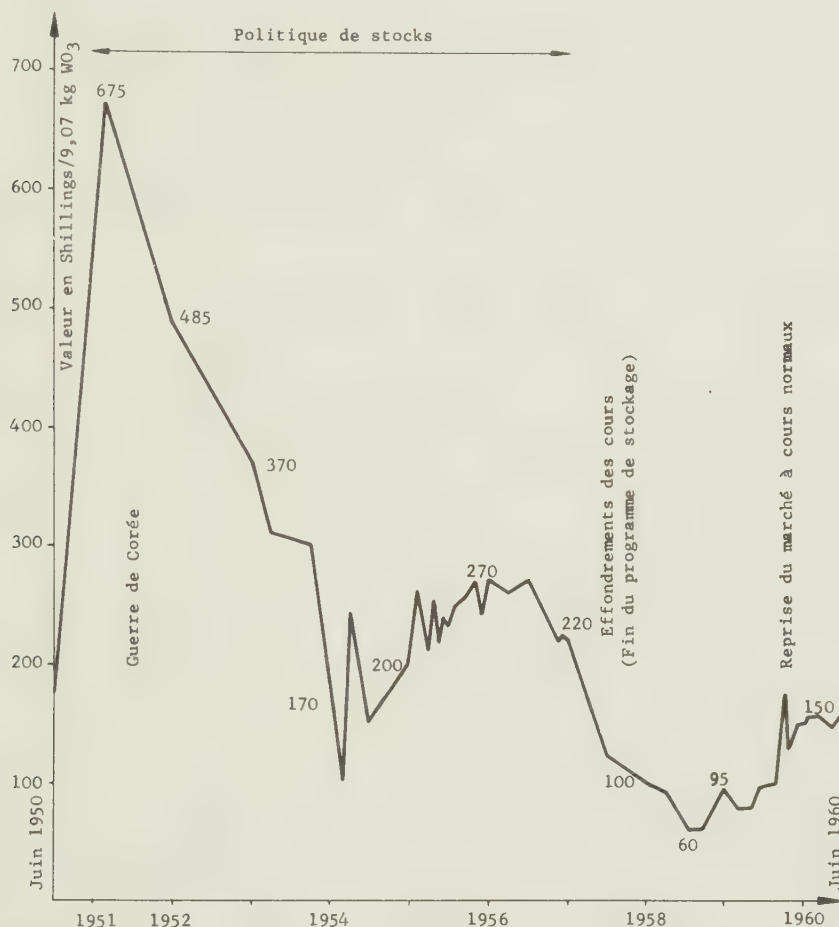


FIG. 1. - Evolution des cours de la wolframite (unité C.I.F. - 65 % WO₃) sur le marché de Londres de juin 1950 à juin 1960 (d'après Mining Journal).

Les prix ont subi une variation parallèle (fig. 1). La forte demande, due à la guerre de Corée, a fait monter les cours jusqu'à 700 shillings (1951), puis, la guerre finie, et devant l'accroissement de la production, les prix se sont stabilisés vers 200 shillings. La politique de stockage terminée, la Corée, la Russie et la Chine revenant en compétition, font qu'à partir de 1957 les cours passent, en 18 mois, de 220 à 60 shillings.

Presque tous les producteurs doivent cesser leurs activités. Ainsi, aux Etats-Unis, en 1955, 700 mines produisaient du tungstène, alors qu'en 1958-59, deux mines subsistent seules, dont l'une produisant de la wolframite comme sous-produit. Ce sont : l'Union Carbide Nuclear Co's, Pine Creek Mine (Californie) et l'American Metal Climax (Colorado).

En 1959, une réévaluation du tungstène intervient et les cours remontent à la valeur qui était déjà celle de 1950, soit 150 shillings.

La production actuelle se répartit comme suit :

Chine	36 %	Corée (Sud)	6 %	Australie	2,5 %
U. R. S. S.	13 %	U. S. A.	6 %	Congo ex-Belge	2,5 %
Corée (Nord)	7 %	Brésil	4 %	Reste du monde	14 %
Bolivie	6 %	Portugal	3 %		

Un des plus importants gîtes du monde se trouve en Corée du Sud : la "Sangdong Mine" exploitée par la "Korean Tungsten Mining Co", dans la province de Hangwan, avec des prix de revient extrêmement bas.

En France, on peut citer les gîtes des Montmins (Allier), de Puy-les-Vignes (Haute-Vienne), de Montredon (Tarn), de Leucamp (Cantal), et accessoirement de Montbelleux, qui ont produit, ou produisent encore, quelques centaines de tonnes par an.

La consommation de tungstène peut être résumée par le tableau II.

SECTEURS D'UTILISATION DU TUNGSTENE	TONNAGE (10 ³ Lbs)	POURCENTAGE
1/ Alliages :		
- Aciers pour outils à coupe rapide	2 893	45 %
autres outils d'acier	522	
alliages non pour outils	531	
- non ferreux pour haute température	342	
- autres alliages non ferreux	56	
2/ Métal (fils, barres, feuilles, ..)	1 242	13 %
3/ Carbures (cémentés, agglomérés, ..)	3 426	35 %
4/ Usages chimiques : poudre fluorescente	54	7 %
pigments	93	
divers	6	
5/ Etat micellaire, divers (forage, contacts électriques, ..)	557	
<i>Total</i>	<i>9 722</i>	<i>100 %</i>

TABLEAU II

Répartition de la consommation du tungstène aux Etats-Unis en 1956 (d'après Zadra, 1959).

III. - LES MINÉRAUX DU TUNGSTÈNE

On ne trouve pratiquement le tungstène dans les roches que sous l'état combiné dans un certain nombre de minéraux.

Les teneurs moyennes dans l'écorce terrestre sont très faibles, et l'élément tungstène, se classe environ au cinquantième rang pour l'abondance relative (de 1,5 à 65 ppm). Le tableau III reproduit quelques valeurs citées par K. Rankama et Th. Sahama (1950).

Les gisements valables ayant une teneur exploitable minimum de 0,2 % environ, le coefficient de concentration dans la croûte terrestre serait alors de 30 à 1 000.

	TENEUR (en ppm)
Météorites fer-nickel	8,1
Troïlites	Traces
Météorites silicatées	18
Roches ignées : teneurs moyennes	
- Hevesy et Hobbie 1933	69
- Sandell, 1946	1,5
- Lundegaardh, 1946	8
Gabbros, Norites (Hevesy-Hobbie), 1933	24
Roches siliceuses et ignées intermédiaires (Sandell, 1946)	1,5
Granite de Forêt Noire (Hevesy-Hobbie, 1933)	83
Roches acides de Roslagen (Lundegaardh, 1946)	7

TABLEAU III
Répartition géochimique du tungstène dans les météorites et dans l'écorce terrestre
(d'après Rankama et Sahama, 1950).

	FERBERITE	WOLFRAMITE	HUBNERITE	SCHEELITE
Composition idéale	FeWO_4	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	MnWO_4	CaWO_4
WO_3 %	76,3	76,5	76,6	80,6
W %	60,6	60,6-60,7	60,7	63,9
Composition pratique	< 20 % Hubnérite	20-80 %	< 20 % Ferbérîte	
Système	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Quadratique
Clivage	Parfait (010)	Parfait (010)	Parfait (010)	Bon
Densité	7,5	7,1-7,5	7,2-7,3	5,4-6,1
Couleur	Noir	sombre à noir	Brun rouge à noir	Brun jaune à blanc
Résistance	Fragile	Fragile	Fragile	Fragile
Eclat	Métallique à submétallique	Métallique à submétallique	Métallique à submétallique	Vitreux
Dureté (Mohs)	5	5-5,5	5	4,5-5
Magnétisme	Faible	Faible	Faible	Non magnétique

TABLEAU IV
Propriétés physiques des principaux minéraux du tungstène (d'après Zadra, 1959).

Les minéraux du tungstène sont relativement peu nombreux. Citons par exemple la *powellite* [$\text{WO}_4(\text{Ca}, \text{Mo})$], la *stolzite* (PbWO_4), la *cuprotungstite* ($\text{CuWO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) et la *tungsténite* (WS_2). Ces minéraux sont des curiosités minéralogiques et ne sont pas utilisés comme minerais. Seules sont recherchées par les exploitants les espèces *scheelite*, *ferbérîte*, *wolframite* et *hubnérite*.

Le tableau IV résume les caractéristiques de ces quatre dernières espèces, et le tableau V en donne les paramètres cristallographiques (Ewald et Hermann, 1931 ; Palache, Berman et Frondel, 1951).

	a	b	c	$\frac{c}{a}$	β	Nombre de molécules par maille
Scheelite	5,24		11,38	2,17	90°	4
Hubnérite	4,82	5,76	4,97	1,03	90°53'	2
Wolframite	4,78	5,73	4,98	1,04	90°26'	2
Ferbérite	4,71	5,69	4,95	1,05	90°	2

TABLEAU V

Paramètres cristallographiques des principaux minéraux du tungstène
(d'après Ewald et Hermann, 1931 ; Palache, Berman et Frondel, 1951).

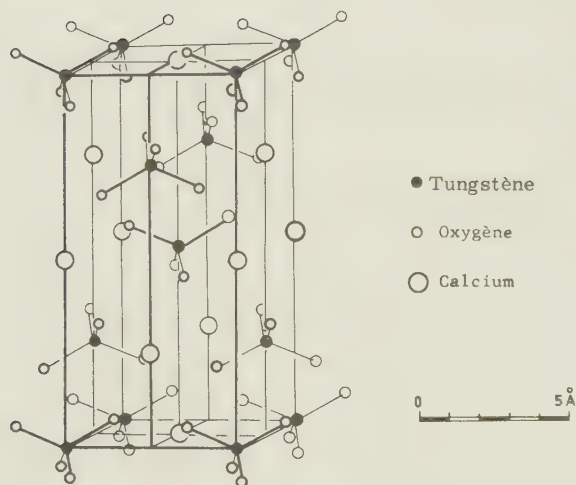


FIG. 2. - Structure cristalline de la scheelite (d'après Ewald et Hermann, 1931).

La distribution spatiale des éléments peut être illustrée par la structure de la scheelite (Ewald et Hermann, 1931) (fig. 2). Dans le cas de la wolframite, il n'y aura plus que deux molécules dans la maille, et cette maille sera très légèrement oblique (90°26' au lieu de 90°).

Les trois minéraux monocliniques forment une série isomorphique continue de tungstates de fer et de manganèse dont les termes extrêmes sont la ferbérite et l'hubnérite. Les classifications sont donc arbitraires. On se base sur les pourcentages relatifs des deux molécules, comme l'indique le tableau III. Du fait que les masses atomiques du fer (55,84) et du manganèse (54,93) sont très voisines, les teneurs en tungstène métal contenu sont à peu près constantes dans la série.

Les gîtes de wolframite se rencontrent surtout dans les types suivants : ségrégation, pegmatitique, remplacement, métamorphisme de contact, filons et placers. Les gangues sont essentiellement de types carbonatés et siliceux.

IV. - TRAITEMENT DES MINERAIS DE TUNGSTÈNE

Les minerais de tungstène sont, après la libération des particules par le concassage et le broyage, concentrés par des méthodes gravimétriques ou par flottation, suivies d'un lessivage, d'un grillage ou d'une séparation magnétique des concentrés précédemment obtenus.

La libération des particules (concassage et broyage) est très délicate à obtenir, puis à régler, du fait de la très grande friabilité des cristaux. Pour lutter contre la formation des particules fines, donc difficilement récupérables, on cherche à soutirer, à chaque niveau de la comminution, toutes les particules du minéral libérées. De plus, la friabilité rend indispensable une étude très poussée des problèmes de la classification avant chaque étape de concentration.

Les processus de concentration les plus couramment utilisés pour la wolframite sont les suivants (Pryor, 1955 ; Seyer, 1952 ; Taggart, 1945).

- concentration par Jigs des grosses particules ;
- classification des rejets ;
- préconcentration éventuelle par spirales ;
- concentration par tables à secousses.

On peut ajouter à ces procédés la préconcentration en liquides denses. Ce procédé fait l'objet de nombreuses études en Amérique. En France, on peut citer l'étude réalisée par J.M. Maumené

sur la "Préconcentration d'un minéral de wolfram à basse teneur par cyclonage en milieu dense" (1958).

Depuis quelques années, la flottation aux acides gras a permis de résoudre en partie le problème de la récupération des fines jusqu'alors perdues. Le procédé est utilisé couramment pour la scheelite et doit s'étendre, par la suite, à la série "wolframite" (Cyanamid Co, 1951 ; Cohen-Alloro, 1950 ; Slavina et Mitrofanov, 1956).

L'exemple de la Pine Creek Mine (Union Carbide Nuclear Co), en Californie, illustrera les méthodes de flottation pour la scheelite (fig. 3).

Par la suite, les études sur les wolframites françaises et portugaises donneront des schémas de traitement plus axés sur les méthodes gravimétriques.

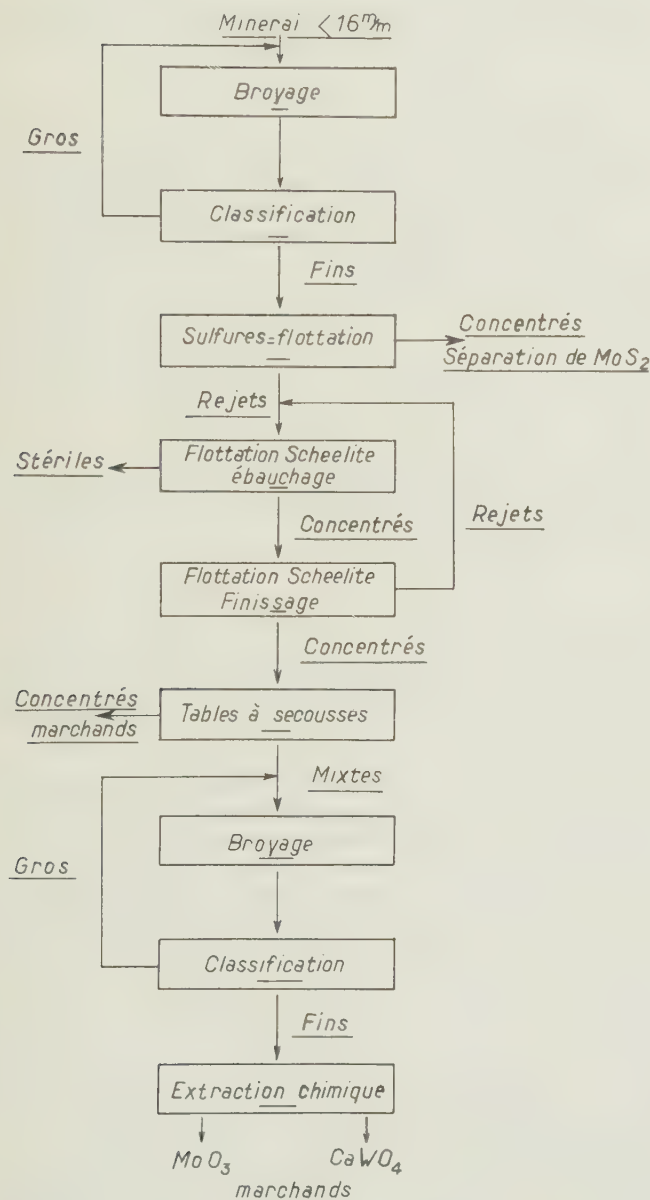


FIG. 3. - Schéma de traitement par flottation de la scheelite à la mine de Pine Creek (Union Carbide Nuclear Co).

V. - GITE DE WOLFRAMITE DES MONTMINS (Allier)

A. - GÉOLOGIE DU GISEMENT

a. - Cadre géologique.

La concession, exploitée par la Compagnie Minière des Montmins, couvre une superficie de près de 2000 hectares. L'activité de la mine date surtout de 1945.

L'exploitation est située sur la limite nord d'un alignement de gisements sensiblement parallèles à la faille du Houiller (Stéphanien) de l'Ouest du Massif Central. J. Jung (1956) a considéré trois groupes de filons métallifères.

Celui de l'Ouest comprend le district de Nades (stibine), situé au Sud des Montmins, ceux de Pontgibaud (galène argentifère), de Saint-Jacques d'Ambier (fluorine) et de Pontvieux (mispickel aurifère).

Le deuxième, celui du Livradois comprend les districts de Massiac (stibine), d'Aroux et de Jumeaux (galène argentifère) et les régions du Barlet et de Beix (fluorine).

Le troisième à environ 100 kilomètres à l'Est du premier, passe par Auzelles (galène argentifère, fluorine) et Charrier (cassitérite, érubescite).

b. - Structure et tectonique.

Un batholite de granulite, intrusif au milieu de micaschistes, forme une boutonnière de 3 kilomètres de diamètre, et affleure du Mazet à La Bosse. Sa morphologie a pu être déterminée avec plus de précision par les sondages électriques de la Mount Elektra (Cassan, s. d.) (coupe schématique fig. 4).

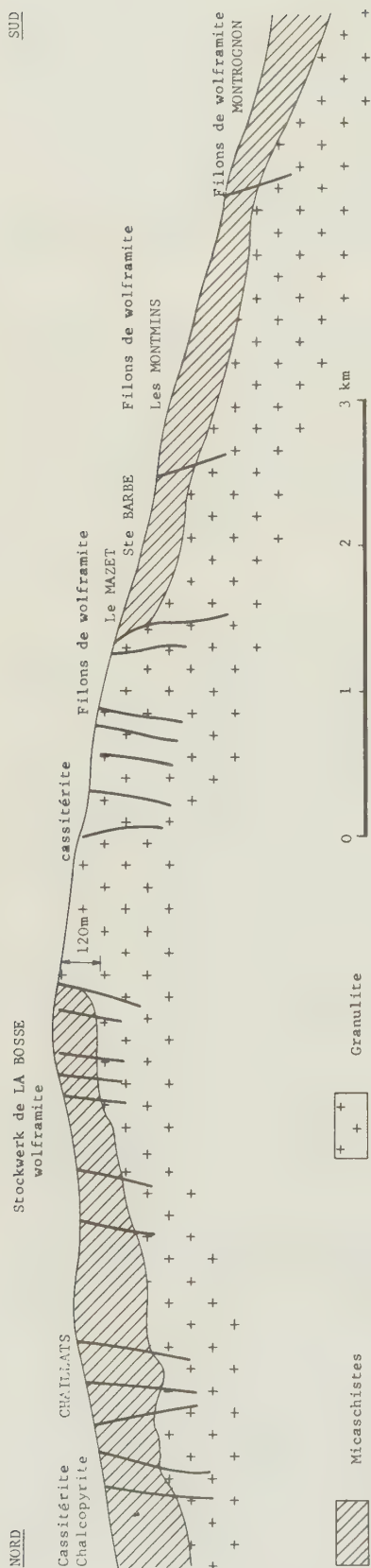


FIG. 4. - Coupe Nord-Sud de la concession des Montmins (d'après les travaux de géophysique de la Mountain Elektra. Prof. Tripp, 1952).

Les micaschistes ont en général, au voisinage de la granulite, un faible pendage vers l'extérieur. L'intrusion n'est cependant pas concordante : sa surface supérieure recoupe les micaschistes sous un petit angle.

Une série de failles et fractures, les unes parallèles au Stéphien, les autres parallèles au plissement alpin, les dernières transversales, strient le massif granitique et les micaschistes de l'environnement.

Le contact de la granulite avec les micaschistes est brusque, sans variation de faciès de la granulite, sans auréole de métamorphisme ni mylonite. Localement, on peut citer cependant un développement plus abondant de quartz et d'albite sur quelques mètres.

La granulite est très souvent kaolinisée. Plusieurs carrières sont en exploitation pour extraire ce kaolin.

c. Pétrographie.

La granulite présente essentiellement un faciès porphyroïde. Le faciès aplitique (greisen) est beaucoup plus restreint. Les constituants sont : du quartz bleuté idiomorphe ; de l'orthose rose, dernier minéral cristallisé ; de l'albite vert-pâle, séricitisée ; de la muscovite et un peu de biotite (muscovite souvent incluse dans la biotite). L'orthose et la muscovite forment une association pegmatitique.

Les micaschistes sont formés de quartz, biotite et muscovite. Il n'y a pas de feldspath.

Les minéraux accessoires sont l'andalousite et la tourmaline principalement. On trouve peu de rutile, de zircon, d'oligiste et rarement de la pyrite et de la chalcopryite.

d. - Le système filonien.

Des filons de quartz wolframifère irradiant, au Nord et au Sud du massif granitique, dans les micaschistes. D'autres sont de quartz stérile ou de quartz tourmalinifère.

Les filons ont en général une épaisseur inférieure à un mètre. Très redressés dans la granulite, ils s'interstratifient dans les micaschistes. Leur structure est en général zonée parallèlement aux épontes, ce qui souligne les venues successives de quartz et de wolframite.

Les travaux miniers ont montré que l'allure de la minéralisation différait notablement au Nord et au Sud du batholite.

- *Au Nord*, dans la région du Mazet, les filons sont relativement peu nombreux, assez puissants ; la minéralisation y est irrégulièrement répartie, la cristallisation relativement grossière.

Ce sont des filons subverticaux situés dans les micaschistes et la granulite où ils pénètrent sans accident (donc postérieurs). Leur remplissage est surtout quartzeux. La minéralisation est souvent localisée, dans ces filons, en petits amas irréguliers et l'exploitation y a été difficile.

- *Au Sud*, dans la région de La Bosse, un stockwerk très dense recoupe en tous sens les micaschistes. La puissance des filons est très variable (du mètre au millimètre). Le remplissage est quartzo-feldspathique, parfois wolframifère. Le plan d'orientation privilégié des gros filons est le plan des strates micaschisteuses (orientation N-S, pendage 30°). Les formations horizontales sont peu fréquentes.

Il existe en outre une véritable imprégnation wolframifère liée à des amygdales de quartz.

La gangue des filons est quartzreuse ; en outre, d'assez importants apports feldspathiques (dus aux venues granulitiques) et, dans les zones bréchoïdes, des micaschistes font partie du remplissage filonien.

Les filons ne pénètrent pas dans la granulite et sont recoupés par le massif de roche éruptive (dyke) de la carrière de Beauvoir.

- *Synthèse.*-

La succession des phases géologiques peut être schématisée ainsi :

- micaschistes primitifs.
- intrusion du batholite granulitique.
- formation de l'ensemble des filons du stockwerk.
- pénétration de venues granulitiques (dyke) dans les micaschistes et, finalement, dans les filons où ces matériaux se substituent au quartz.
- kaolinisation des granulites et pénétration de celles-ci dans les formations qu'elles coupent et dans certaines zones de micaschistes.
- formation périodique de filons de wolframite correspondant à des venues métallifères successives.

En résumé, les gisements Nord et Sud correspondraient à des époques de minéralisation différentes.

- *Aspects des minéralisations du gisement sud* (Evrard, 1950).

Les aiguilles de wolframite se présentent disposées parallèlement aux épontes en "dents de peigne", donnant un aspect rubané, avec un remplissage assez souvent symétrique par rapport aux épontes.

La cristallisation s'est faite à partir de la gangue riche en quartz et en plagioclases, vers la gangue cariée, altérée, exclusivement formée de plagioclases. Partant de points privilégiés, la wolframite s'est cristallisée en fines aiguilles rayonnantes, dans des secteurs de 180°C, vers une ultime bande de wolframite à grosses aiguilles, en tablettes rectangulaires et aplaties (fig. 5). Cependant, la taille des cristaux est petite par rapport aux autres gîtes français ou étrangers.

Cette cristallisation n'est pas une règle absolue, puisque certains remplissages filoniens contiennent des wolframites colloïdales.

En règle générale, l'étain est peu représenté dans les gisements sud et nord. On le trouve dans les carrières de kaolin, où il constitue un sous-produit, et un peu dans les concentrés de laverie. Mais les tonnages sont très faibles.

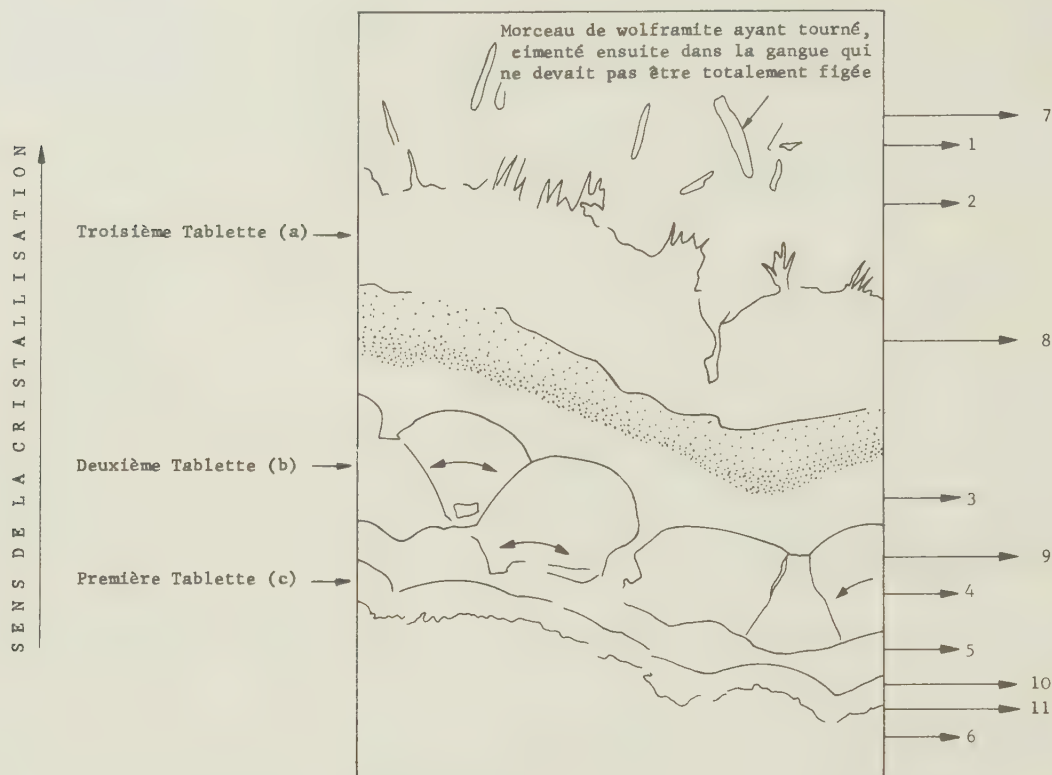
B. - EXPLOITATION ET TRAITEMENT

a. - Généralités.

L'exploitation est assurée, dans le gisement sud, par la carrière de l'Eperon, qui sera plus tard relayée par celles du Suquet et de La Bosse. Le rythme de l'exploitation est d'environ 1 300 tonnes par jour.

Le minerai, lors de l'exploitation des gros filons du stockwerk, titrait 1,5 à 2 % en WO_3 . Le minerai, actuellement pris dans son ensemble, est à une teneur comprise entre 0,11 et 0,35 % en WO_3 , avec une teneur moyenne voisine de 0,24 %.

La libération des gros cristaux de wolframite commence, en général, vers 3,5 mm. Cette libération se termine vers 0,15 mm. La proportion des wolframites qui, à l'état naturel, est inférieure à 0,1 mm est relativement faible. Il existe cependant des wolframites naturelles de 100 μ , et même colloïdales.



GANGUE	WOLFRAMITE	FORMATION
(1) - Zone altérée, friable (trous dans la surface polie). (2) - Gangue presque exclusivement formée de plagioclases. (3) - Quartz dominant. (4) - Matériel quartzofeldspathique segmentant la bande. (5) - Quartz dominant. (6) - Quartz et plagioclases s'équilibrent.	(7) - Allure en grosses aiguilles, tablettes rectangulaires aplaties. (8) - 3e zone de cristallisation montrant le début et la fin de la croissance de la wolframite. (9) - 2e cristallisation massive de wolframite : allure bande parallèle aux épontes surimposée à la structure fibroradiée. (10) - Fin de la 1ère croissance : les aiguilles interfèrent et la wolframite l'emporte sur la bande quartzofeldspathique. (11) - Début de la cristallisation de la bande : allure en aiguilles rayonnantes en secteurs de près de 180°.	(a) - Solutions ayant cristallisé sur place (protoclase). (b) - Grossissement des aiguilles et des grains, diminution du degré de sursaturation et de la vitesse de cristallisation par refroidissement. (c) - Cristallisation fractionnée et rythmique.

FIG. 5.- Particularités du minéral des Montmins (La Bosse) décelées sur un négatif de lame mince (d'après Evrard, 1950).

La gangue est de densité moyenne comprise entre 2,7 et 2,9 (micaschistes) ; si le quartz est abondant, cette densité est plus faible.

Le minerai tout venant est relativement pur : son association avec la cassitérite est rare ; on ne rencontre que très peu de mispickel et, en général, de sulfures. Sa formule théorique est : $4 \text{FeO} \cdot \text{WO}_3$, $1 \text{MnO} \cdot \text{WO}_3$. Le rapport fer-manganèse est à peu près constant. Ainsi une analyse ancienne donnait :

$\text{Fe} = 16,10 \%$ $\text{Mn} = 3,95 \%$

Un résultat récent donne, cette fois :

$\text{Fe} = 14 \%$ $\text{Mn} = 3,96 \%$

Du fait du broyage, la granulométrie du produit concentré est inférieure à 1,5 mm et les grains les plus fins sont rarement plus petits que 10μ , la récupération des ultra-fins étant très difficile, encore que cette situation soit changée par l'introduction de la flottation.

L'analyse d'un concentré épuré est la suivante (Cassan, s. d.) :

$\text{WO}_3 = 67,53 \%$	$\text{P} = 0,03 \%$	$\text{Pb} = 0,05 \%$
$\text{Sn} = 0,17$	$\text{Sb} = 0,03$	$\text{Zn} = 0,05$
$\text{As} = 0,05$	$\text{Mo} = 0,01$	$\text{Mn} = 3,95$
$\text{S} = 0,04$	$\text{Ca} = 0,05$	$\text{Fe} = 16,10$
$\text{Cu} = 0,04$	$\text{Bi} = 0,03$	$\text{Si} = 0,55$

b. - Les ateliers de concentration (fig. 6).

La station de concentration des minerais de wolframite a été reconstruite après la guerre, vers 1950, au voisinage des filons Nord, alors en exploitation. Mais depuis peu d'années, en raison de la possibilité de concentrer un minerai à plus basse teneur, la carrière de l'Eperon a été mise en exploitation. La mine s'est trouvée alors devant un nouveau problème : la laverie du Mazet était située à environ 3 kilomètres de la nouvelle exploitation. Il a fallu construire un téléphérique allant de La Bosse au Mazet et scinder le concassage : le concassage primaire près de la carrière (comminution à 40 mm) et le concassage secondaire près des installations de concentration.

La concentration du minerai est basée sur le principe suivant : dès que des particules marchandes de wolframite sont libérées de leur gangue, il faut les éliminer, de façon à éviter la production de fines qui seraient en partie irrécupérables. Ainsi, des appareils de concentrations sont intercalés entre chaque stade de la comminution.

Après le concassage, les particules inférieures à 2,5 millimètres sont épurées par Jigs, les plus grosses étant broyées, puis, à leur tour, épurées par Jigs.

Les mixtes résiduels sont préconcentrés par spirales, de façon à éliminer le maximum de tonnage sous forme de stériles définitifs ; les préconcentrés suivent le reste du circuit de concentration.

Une nouvelle maille de libération est alors choisie à 0,5 millimètre et les particules sont alors concentrées sur des tables à secousses ou des Jigs. Les spirales et les tables sont précédées d'une classification par hydroclassificateurs, ce qui permet de travailler sur cinq batteries de spirales ou de tables à secousses en parallèle. Les concentrés finaux sont séchés et nettoyés par séparation magnétique pour éliminer la cassitérite présente.

Les rejets de la préconcentration et les surverses des classificateurs (soit les particules de $\sim 100 \mu$) sont alors collectés pour être concentrés par flottation, après avoir subi un deschlammage aussi poussé que possible à 20μ . Les particules supérieures à 20μ sont flottées aux acides gras (300 à 500 g/T de savon d'huile A.J., résidu de la maison Astra composé essentiellement d'acides gras insaturés, comme nous le verrons par la suite).

On obtient, à partir d'une alimentation à 0,3 % en WO_3 , une écume titrant environ 2 %. Cette écume, lavée, est concentrée sur tables à secousses, donnant un concentré pauvre (20 % en WO_3) et des rejets contenant encore beaucoup de wolframite entraînée, par flottation pelliculaire, dans les "stériles".

Autrefois, la récupération des ultra-fins se faisait par tables basculantes "Buckmann" ; mais le rendement était encore moins bon.

Les concentrés pauvres sont alors transformés, par hydrométallurgie, en scheelite à 73 % en WO_3 : attaque à la soude (140° , 3 kg/cm²), précipitation des impuretés (silice, phosphore) au lait de chaux, neutralisation par ClH , chauffage à $95^\circ C$, puis précipitation de la scheelite par $CaCl_2$.

Le rendement final de l'atelier se situe au voisinage de 60 % en wolframite (bilan chimique). Les bilans peuvent être schématisés par le tableau VI.

PROVENANCE	TONNAGE	TENEUR WO_3
Tout venant	1 300 T/j	0,28 %
Sériles généraux	1 297 T/j	0,125 %
- préconcentration	650 T/j	0,10 %
- spirales laverie	350 T/j	0,115 %
- flottation	150 T/j	0,12 %
- fines $< 20\mu$	150 T/j	0,26 %
Concentrés Wolframite	58 T/mois	68,7 %
" Scheelite	7 T/mois	73,0 %

TABLEAU VI

Bilan pondéral et teneur des différentes fractions isolées
au cours des opérations de concentration dans la laverie
des Montmins.

On peut donc constater que la laverie des Montmins traite un minerai particulièrement difficile. En effet, la cristallisation est très fine, et le minerai ne commence à être libéré que vers 2 millimètres.

Les méthodes gravimétriques ne s'appliquent avantageusement que jusqu'à une maille de 100 microns. Il s'est donc posé un problème grave : celui des fines. Il a été partiellement résolu par la flottation suivie de tablage ; mais le rendement, dans cette partie, n'excède pas encore 30-35 %, du fait du rendement médiocre du tablage (rendement flottation 80 %, rendement des tables 40 % dans les cas les meilleurs). De ce fait, le rendement métal global de la laverie est relativement faible, comparé à celui des mines étrangères où l'on atteint couramment 70 %.

C'est pourquoi l'étude des phénomènes régissant la flottation de la wolframite a été entreprise conjointement par l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et par la Société "Minerais et Métaux", et permettra peut-être d'améliorer les rendements de ce traitement des fines.

VI. - GITE DE WOLFRAMITE DE PANASQUEIRA (Portugal)

A. - GÉOLOGIE RÉSUMÉE DU GISEMENT

a. - Cadre du district minier.

Le socle est constitué de formations schisteuses qui font partie du complexe des schistes grauwaqueux de Beiras, d'âge estime algonkien. Quelques lambeaux d'Ordovicien sont en discordance sur ce socle.

Dans la région orientale, un métamorphisme a modifié ces schistes argileux en schistes tachetés. C'est un métamorphisme de contact, lié à une coupole granitique qui pointe dans les schistes.

Au contact, les schistes, biotitisés et silicifiés, sont transformés en micaschistes sur une épaisseur de 10 à 30 mètres. Ces micaschistes n'affleurent pas. Puis, sur 400 ou 500 mètres, les schistes sont durcis et tachetés. Ces taches sont composées de chlorite, biotite, chiastolite et peut-être cordiérite.

Quelques filons redressés, de direction N-S, de puissance faible (0,5 à 2 mètres), traversent les formations ci-dessus. Ce sont des roches basiques voisines des dolérites. On remarque en outre quelques filons d'aplite et de greisen.

Enfin, les travaux miniers ont mis en évidence la coupole granitique environnée de greisen. C'est un granite à muscovite et à feldspaths (oligoclase-andésine, peu d'orthose). Le passage au greisen se réalise par disparition des feldspaths au profit de la muscovite et du quartz.

b. - Tectonique.

La schistosité, verticale, est orientée NW-SE (donc orientation hercynienne). La stratification visible est affectée de plis d'axe E-W à NE-SW et aurait été prise dans les mouvements de l'orogénie calédonienne.

Deux systèmes de failles, d'âge alpin, sont décelés dans le district minier. L'un est orienté N-S, l'autre ENE-WSW. Le remplissage est parsemé de poches carbonatées ou quartzo-carbonatées avec sulfures : pyrite, galène, blende (par ordre d'importance décroissante).

c. - Le système filonien.

Il affleure sous forme de filons quartzeux minéralisés en wolframite et cassitérite. Ceux-ci sont minces (10 à 70 cm) et peu inclinés (7 à 12° maximum). Ils se relaient par des filonnets à pendage plus grand, de 2 à 3 centimètres de puissance. Ces filons sont souvent affectés d'étrangelements appelés "queues d'anguille".

Les minéralisations sont représentées par :

- Des sulfures : mispickel, chalcoppyrite et pyrite relativement abondants ; blende, molybdénite, marcassite et pyrrhotite plus rares ; löllengite très rare.
- De la fluorine, de la cassitérite, de la wolframite, de la sidérose.
- De la dolomite, de la calcite, de l'apatite, de la tourmaline, de la muscovite et du béryl.

Le quartz est laiteux et compact, ou hyalin, très souvent automorphe. La wolframite se trouve le plus souvent en cristaux aciculaires ou tabulaires, moulés par le quartz laiteux. Elle donne parfois des masses importantes presque pures. Elle contient de 12,8 à 18,9 % en $MnWO_4$. C'est donc de la ferbérite impure, à la limite de la wolframite.

Les remplissages filoniens montrent, en général : des épontes tapissées de tourmaline, cassitérite et muscovite ; de la wolframite avec des mouches de sulfures ; au centre, du quartz dominant avec des nodules de sidérose, des géodes et de la pyrite.

Dans les "queues d'anguille", la wolframite peut constituer presque l'essentiel du remplissage entre les épontes tapissées de muscovite.

On peut essayer d'établir une succession type :

- Une phase antérieure au remplissage filonien, de type pneumatolytique, avec tourmaline, muscovite, mispickel et apatite.
- Une phase principale hypothermale, avec cassitérite, wolframite, mispickel, pyrite, muscovite et quartz laiteux.
- Une phase sulfurée, transition hypo-mésothermale, avec marmatite, chalcoppyrite, mispickel, pyrite, quartz et sidérose.
- Une phase carbonatée avec dolomie, calcite, pyrite automorphe et marcassite.

On remarque, dans le champ filonien, des filons à cassitérite prédominante, des filons à wolframite prédominante. Toutes les gradations entre ces deux types sont également reconnues.

B. - *TRAITEMENT* (fig. 7)

La cristallisation de la wolframite est nettement plus grossière que celle des Montmins. Ceci permet de faire, sur le carreau de la mine, un triage manuel des blocs de tout venant non minéralisés. Ce triage manuel est également possible du fait du faible coût de la main-d'oeuvre. Les 800 ou 900 tonnes restantes sont acheminées à l'usine de traitement.

a. - Fraction supérieure à 250 μ .

Les passés sont traités sur tables à secousses. Les rejets des tables rejoignent les préconcentrés du Jig pour, après une nouvelle réduction de taille, être envoyés vers le classificateur de tête afin de réaliser un nouveau cycle de séparation gravimétrique.

Les concentrés sont traités par flottation pour éliminer les sulfures.



b. - Fraction inférieure à 250 μ .

27

c. - Flottation des sulfures.

Flottation sur tables. - Ce type de flottation, étudié par P. Blazy (1958), est utilisé pour les particules grossières de 2 mm à 200 μ . Les réactifs utilisés sont : Xanthate, Fuel, SO_4H_2 , Crésyl, Huile de Pin. Les mixtes sont retraités sur une deuxième table.

Flottation par écumes. - Ce type de flottation est utilisé pour les fines et nécessite les mêmes réactifs. Le rendement est moins bon. L'écume de sulfures est éliminée. Le non-flotté passe sur une table de relavage.

d. - Finitions et bilans métallurgiques.

Les concentrés de flottation sont ensuite séchés. Selon leur granulométrie, ils contiennent entre 46 et 70 % en WO_3 et de 24 à 26 % en Sn. Il faut donc séparer ces deux minéraux, mêlés de sidérose et de quelques impuretés moins importantes. Des séparateurs magnétiques permettent de faire cette opération. Les titres des concentrés définitifs sont donnés par le tableau VII.

GRANULOMETRIE	WOLFRAMITE		CASSITERITE	
	WO_3 %	Sn %	WO_3 %	Sn %
+ 900 μ	75,21	0,03	2,19	69,80
+ 250 μ	75,63	0,04	0,16	67,49
+ 150 μ	75,30	0,04	0,98	69,30
- 150 μ	74,59	0,05	4,19	61,89

TABLEAU VII

Répartition granulométrique et teneurs des concentrés de tungstène et d'étain obtenus dans la laverie de Panasqueira.

Le bilan final peut être résumé par le tableau VIII.

	TONNAGE		TENEUR		METAL CONTENU		RECUPERATION	
			WO_3 %	Sn %	WO_3	Sn	WO_3	Sn
Tout venant	19800 T		0,72	0,04	142,6	7,74		
	WO_3	Sn						
Concentrés	173T	8T	75,3	73,4	129,7	5,87	90 %*	67,4 %
Stériles	19627 T		0,07	0,01	12,8	1,96		

* Cette récupération représente le pourcentage de wolfram obtenu par rapport à ce que donnerait une laverie gravimétrique idéale (représentée par le superpanner). Ce ne sont pas des bilans chimiques. Nous avons donc, en fait, une récupération voisine de 75 %.

TABLEAU VIII

Bilan métallurgique de la laverie de Panasqueira.

Nous voyons que la récupération est nettement supérieure à celle de la mine des Montmins (55 à 60 %). Mais la minéralisation étant plus grossière, le problème de la récupération des fines ne se pose pas avec la même acuité. Le traitement par combinaison des procédés gravimétriques classifiées se justifie pleinement dans ce cas.

DEUXIÈME PARTIE

Étude des phénomènes liés à la flottation par écumes

I. - LA FLOTTATION PAR ÉCUMES

A. - DÉFINITION

La flottation, ou plus particulièrement la flottation par écumes, peut être définie comme un "procédé de concentration des minerais basé sur les différences d'aptitudes que présentent les corps à se laisser mouiller par l'eau et conduisant à la séparation des minéraux en un concentré contenant les minéraux de valeur et un stérile contenant la gangue généralement sans utilité".

Pour ce faire, les minerais sont broyés dans l'eau pour libérer les minéraux de valeur de leur gangue. Les particules sont mises en suspension dans l'eau sous forme d'une pulpe dans laquelle on injecte de l'air.

En présence d'une phase liquide et d'une phase gazeuse, les particules choisissent l'élément qui les attire le plus. Les grains mouillés restent dans l'eau et sont entraînés par le courant, tandis que les grains ayant peu d'affinité pour l'eau se dirigent de préférence vers les bulles d'air, s'accrochent à elles, et se trouvent ainsi transportées en surface, où elles sont récupérées. Le jour où l'on découvrit que certains réactifs renforçaient ou diminuaient différenciellement ce pouvoir des corps dans l'eau, la flottation prenait une importance très grande : de nos jours, 80 % environ des minéraux non ferreux concentrés le sont par la flottation par écumes.

B. - LES RÉACTIFS

Ces réactifs sont classés en plusieurs catégories (Cyanamid Co, 1960 ; Gaudin, 1957 ; Petersen, 1938 ; Sutherland et Wark, 1955).

1/ Pour augmenter l'hydrophobie naturelle, presque toujours insuffisante, des particules minérales, on utilise des réactifs appelés *collecteurs*, qui entourent les grains d'un film d'épaisseur moléculaire. Ces collecteurs possèdent, dans leur molécule, un groupement polaire et un groupement non polaire, en général un radical hydrocarboné.

Ils sont divisés en deux grandes classes : un collecteur est anion actif ou anionique, lorsque ses propriétés dépendent de l'anion (exemples : xanthates, acides gras) ; il est cation actif, ou cationique, lorsque ses propriétés dépendent du cation (exemple : amines).

Le groupement polaire de l'anion ou du cation se fixera sur la surface du minéral par adsorption ou par réaction chimique, tandis que la chaîne hydrocarbonée s'orientera vers le sein du liquide. Cette chaîne hydrocarbonée est généralement hydrophobe et fera la liaison particule solide bulle d'air.

2/ Pour avoir des écumes stables et nombreuses, de faibles dimensions, donc de grande surface globale, il est nécessaire d'ajouter à la pulpe des réactifs : les *moussants* (exemples : huile de pin, alcools supérieurs). Ils se composent également d'un radical hydrocarboné non polaire avec

en général plus de six atomes de carbone et d'un groupement polaire ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{CO}$). Ainsi, les acides gras sont également des moussants.

Dans une pulpe aérée, les molécules de moussant s'orientent vers l'air par leur radical hydrocarboné et vers l'eau par leur groupement polaire hydrophile. Elles enveloppent les bulles d'une pellicule chargée électriquement d'une manière uniforme et empêchent ainsi toute coalescence de ces bulles.

On peut schématiser le phénomène de la collection dans une pulpe aérée par la fig. 8.

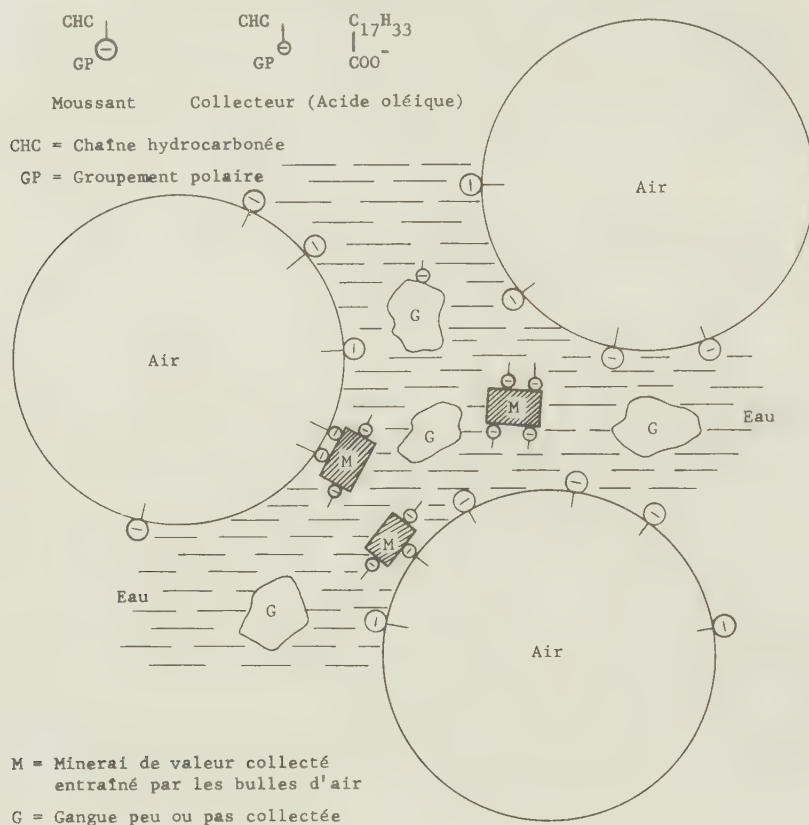


FIG. 8.- Principe de la séparation du minéral de sa gangue dans une flottation par écumes.

3/ Les corps que nous ne voulons pas collecter peuvent n'être qu'en partie mouillés par l'eau et être à la limite de flottabilité. On les décourage alors par des *déprimants*, réactifs qui augmentent la mouillabilité (exemple : cyanure de sodium).

4/ Inversement, si la particule à collecter ne l'est qu'imparfaitement, certains réactifs permettent d'accroître l'action des collecteurs : ce sont les *activants* (exemple : sulfate de cuivre).

5/ Il est presque toujours indispensable d'opérer dans des limites assez étroites de pH pour obtenir une action optimum des collecteurs ou des déprimants. Les réactifs destinés à précipiter les sels solubles, souvent nocifs, et à maintenir la pulpe dans des conditions les meilleures de flottabilité sont appelés *régulateurs* (exemples : soude, chaux, carbonate de sodium).

La technique de la flottation par écumes est née, après de longs balbutiements, aux environs de 1900, et s'est développée très vite durant ce demi-siècle, surtout après 1925, date où les propriétés collectrices des xanthates et des acides gras ont été découvertes. Les réactifs cationiques sont plus récents (1935).

Les tendances actuelles ont pour but d'étendre les possibilités de flottation aux minéraux "oxygénés"(1) qui sont infiniment plus délicats à traiter que les sulfures.

(1) Suivant la terminologie consacrée. Cf. A.M. Gaudin (1957), chap. 16.

De plus, on s'efforce de comprendre chaque jour davantage les processus régissant la flottation, d'expliquer les phénomènes de l'adhérence des collecteurs, de la dépression et de l'activation des particules.

La multiplicité des facteurs qui entrent dans le procédé de concentration par flottation est telle que les travaux en sont rendus souvent très complexes et les résultats parfois difficiles à dépouiller, à interpréter et à utiliser.

La flottation de technique empirique, utilisée uniquement dans des buts industriels pour accroître la rentabilité des gîtes métallifères, est devenue une science qui s'appuie de plus en plus sur les lois de la microchimie et de la chimie physique.

II. - BUTS DE L'ÉTUDE

Il est normal de considérer les propriétés physico-chimiques qui déterminent les raisons pour lesquelles une bulle d'air peut adhérer à la surface présentée par le minéral dans l'eau.

Il a été établi que le contact, ou l'adhésion, est impossible sans l'adjonction d'un collecteur, sauf dans des cas très particuliers. Ce collecteur de flottation présent, il se forme un fin revêtement sur la surface du minéral et le contact devient possible.

Le déplacement de l'eau par l'air ne peut se faire que sous un angle θ bien déterminé, comme nous le verrons par la suite : c'est l'*angle de contact*.

K. L. Sutherland et I. W. Wark (1955) définissent ainsi la flottation : "Le véritable critère pour la flottation est que l'angle de contact soit défini, qu'il corresponde à une mesure du remplacement de l'eau par l'air et à l'établissement d'un angle d'équilibre entre les phases gazeuses, liquides et solides".

Cette étude de l'angle de contact a donc été souvent entreprise, en particulier par P. Blazy lors de ses recherches sur les phénomènes de flottation pelliculaire (1958).

D'autre part, l'adhésion entre la bulle et la surface peut être influencée par les charges électriques résultant de l'adsorption. Le procédé initial dans l'adhésion est le drainage et la rupture du film liquide s'étalant entre la bulle et le solide. D'habitude, le mouvement du liquide est entièrement régi par sa viscosité et sa densité, mais, si le film est très fin, les forces électriques entrent en considération pour une grande part.

C'est pourquoi, dans cette étude, nous chercherons à définir les liens qui existent entre ces mesures d'angles de contact, les phénomènes électriques de surface et les résultats obtenus par flottation. Une corrélation doit exister entre ces divers facteurs (Fuerstenau, 1957).

III. - MESURE DES ANGLES DE CONTACT

A. - TENSIONS INTERFACIALES ET ANGLES DE CONTACT

Considérons les molécules, atomes, ions au sein d'un liquide, milieu isotrope. Ils sont soumis à des forces attractives, identiques aux forces newtoniennes, dont la résultante est nulle.

Par contre, à la limite de deux phases, par exemple à la limite air-liquide, les couches superficielles subissent des forces dont la résultante, non nulle, est perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide. Les forces sont maximales pour les molécules, atomes ou ions en contact direct avec l'élément gazeux. Il en résulte un état de tension qui tend à réduire au minimum la surface libre, car l'énergie de surface, ou énergie de remplacement, est une énergie potentielle.

Cet état a été assimilé à la tension d'une membrane élastique : c'est la "tension superficielle" (ou interfaciale) air-liquide (T_{al}). De la même façon, il existe une tension interfaciale liquide-solide (T_{sl}) et solide-air (T_{as}).

Si, par un dispositif quelconque, on fixe une bulle d'air sur un minéral plongé dans un liquide, un équilibre s'établit le long d'une ligne appelée "ligne d'adhérence". Les propriétés du contact sont parfaitement représentées par l'angle formé par un plan perpendiculaire à la ligne d'adhérence ; et par le plan tangent à la bulle, passant par la ligne d'adhérence ; c'est "l'angle de contact".

L'équilibre peut être exprimé par la relation (fig. 9 A) :

$$T_{as} = T_{al} \cos \theta + T_{sl}$$

L'angle θ a une valeur caractéristique pour une interface solide-liquide déterminée. Il mesure donc la tendance de l'air à remplacer le liquide sur la surface du solide.

Grâce à cet angle de contact, on peut déduire la taille maximum flottable, intéressante à connaître dans les cas de flottation pelliculaire, et le travail d'adhésion, connaissant la tension interfaciale liquide-air. Ces calculs n'entrent pas dans le cadre de cette étude, car leur intérêt en flottation par écumes est moindre.

Les valeurs de l'angle de contact seront considérées par rapport aux résultats de la flottation et aux phénomènes électriques à l'interface minéral liquide.

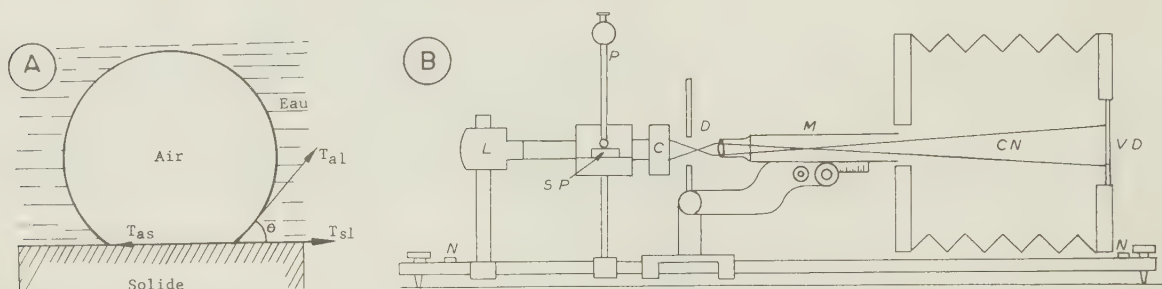


FIG. 9 A.- Equilibre d'une bulle d'air en contact avec une surface minérale sous l'eau.

FIG. 9 B.- Schéma du dispositif de mesure des angles de contact. L : Lampe - SP : Surface polie dans sa cuve - P : Micropipette pour fixer les bulles - C : Condenseur - D : Diaphragme - M : Microscope muni de son objectif - CN : Chambre noire - VD : Verre dépoli de lecture - N : Niveaux à bulle d'air.

B. - MÉTHODES DE MESURES

Différents dispositifs (Sutherland et Wark, 1955) ont été utilisés pour les mesures d'angle de contact. Par exemple, G.L. Mack et D.A. Lee (1936) calculent les angles à partir des dimensions de petites bulles. A.F. Taggart, T.C. Taylor et C.R. Ince (1930) ont fixé, par l'intermédiaire d'un tube de 3 millimètres de diamètre, des bulles sur des surfaces polies. Ils ont constaté qu'à l'équilibre l'angle de contact est constant sur toute la ligne d'adhérence et est indépendant de la taille de la bulle. De plus, l'angle restait le même, la bulle étant libre ou fixée à l'extrémité du tube.

Le dispositif utilisé est schématisé par la figure 9 B.

Il comprend une lampe éclairant la cuve de verre à faces parallèles où se trouve plongée la surface polie au sein de la solution de collecteur. Un condenseur avec diaphragme permet de concentrer le faisceau lumineux sur l'objectif d'un microscope sans oculaire (ce qui permet de redresser l'image inversée par le condenseur, tout en l'agrandissant). L'image est examinée sur un verre dépoli formant le fond d'une chambre noire.

La mise au point se fait au moyen des vis micrométriques du microscope, et l'horizontalité est contrôlée par des niveaux à bulle d'air.

Nous avons opéré sur des surfaces polies de minéral de wolframite de Montbelleux, puis des Montmins. Chaque mesure était recommencée dix fois, pour atténuer les erreurs de lecture, sur des bulles présentant une symétrie parfaite.

Nous n'avons pas considéré l'évolution de la valeur de l'angle de contact pendant plus de deux minutes, temps au bout duquel l'équilibre était atteint. En effet, la flottation par écumes ne nécessite pas une stabilité aussi grande que pour la flottation pelliculaire où un temps de mesure de 15 minutes était nécessaire⁽¹⁾. Cependant, certaines bulles avaient une stabilité de plusieurs heures sans variations notables de la valeur de l'angle.

(1) Ce temps correspond au temps maximum d'évacuation des particules dans les appareils de traitement par flottation pelliculaire.

La décontamination des surfaces entre chaque groupe de dix mesures a constitué un problème délicat. Il faut en effet que le collecteur, absorbé par la surface, soit éliminé, pour ne pas entacher d'erreur les mesures ultérieures.

Pour ce faire, les surfaces ont été nettoyées avec de l'eau distillée, puis, par une solution de soude à 10 % qui a permis d'éliminer le reste de réactif. Un nouveau lavage à l'eau distillée, suivi d'un léger repolissage au feutre, a permis d'éliminer l'excès de soude de la surface. Un contrôle était effectué en tentant de fixer des bulles sur l'ensemble de la surface plongée dans l'eau distillée. S'il y avait une adhérence, le processus était recommencé.

IV. - PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES

A. - GÉNÉRALITÉS

Le champ électrique avoisinant une particule chargée, immergée dans un liquide, a été étudié en détail par H. A. Abramson en 1934 dans son livre sur "Les phénomènes électrocinétiques". Jusqu'en 1910, on a pensé, suivant Helmholtz, que la particule était entourée d'une atmosphère d'ions, de signes opposés, qui serait rigoureusement définie, à la manière d'un condensateur : le tout formerait ce que l'on appelait "la double couche".

Cette conception a été modifiée par M. Gouy (1910) et D. L. Chapman (1913) qui introduisirent le concept de l'atmosphère diffuse. La perturbation, due à la charge sur la particule, cesse pratiquement à une certaine distance à partir de laquelle le nombre de cations et d'anions s'équilibre.

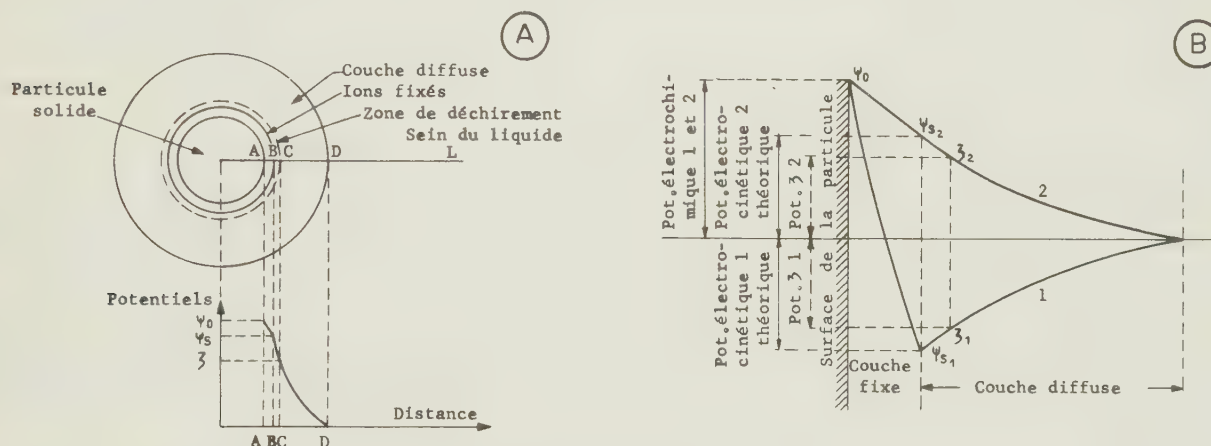


FIG. 10.- Relation entre le potentiel électrique et la distance entre la surface d'une particule chargée et le sein d'un liquide.

Cette théorie rencontre cependant d'énormes difficultés dans le cas de potentiel électrochimique ψ_0 (différence de potentiel entre la surface minérale et le sein du liquide) élevé. O. Stern (1924) suggéra que la difficulté pouvait être tournée en divisant la zone près de la surface du solide en deux parties, l'une formée d'une couche d'ions fixes ou adsorbés à la surface (formant à la partie interne une double couche compacte), et l'autre formée de la couche diffuse de Gouy. Approximativement, le potentiel varie avec la distance comme l'indique la figure 10 A.

B. - DOUBLE COUCHE ET POTENTIEL ÉLECTROKINETIQUE

Un cristal d'iodure d'argent en équilibre avec sa solution saturée peut concrétiser cette notion. Dans la solution, les concentrations en ions I^- et Ag^+ sont égales, bien que les particules cristallines soient chargées négativement (ceci est dû à une adsorption différentielle des ions I^-). Si, maintenant, on augmente la concentration des ions Ag^+ , le potentiel dû aux ions Ag^+ croît. En résumé, certains ions Ag^+ sont adsorbés à la surface de l'iodure d'argent mais en nombre réduit, se mêlent aux ions Ag^+ , et ne se distinguent plus de ceux du cristal.

Le potentiel électrochimique de Ag^+ doit être le même dans les deux phases, et ceci ne peut être vrai que si le potentiel de surface s'est accru de la même quantité que précédemment. Cette augmentation peut aller jusqu'à une centaine de volts.

Dans ce cas, Ag^+ est l'ion qui détermine le potentiel. Mais Ag^+ ne fait pas partie de la couche de Stern telle qu'elle a été définie plus haut. On considère que de tels ions, qui déterminent le potentiel, quittent la phase liquide en ce sens qu'ils se déshydratent et entrent dans des associations chimiques avec la surface du solide et même, comme dans le cas de Ag^+ , perdent leur identité initiale.

En général, la couche interne d'ions déshydratés, qui déterminent le potentiel, est séparée de la couche de Stern qui est considérée comme formée d'ions hydratés retenus fortement par des forces soit électrostatiques, soit chimiques. La couche diffuse de Gouy viendrait alors à l'extérieur de cette couche fixée (elle-même double).

Il semble que la couche de Stern soit immobile par rapport au solide, puisque les forces d'attraction sont considérables. Mais restera-t-elle intacte sous l'action d'un déplacement ou sera-t-elle déchirée? Il semble montré que la couche de Stern reste immobile et n'est pas fractionnée. Comme il n'y a pas de raisons pour que la coupure se fasse rigoureusement à la partie externe de la couche de Stern, elle peut intervenir plus ou moins loin dans la couche diffuse. Le potentiel de cette couche où se produit le déchirement est appelé "potentiel électrocinétique" ou "potentiel ζ ".

En résumé, si l'on considère cette fois un cristal d'or dans une solution de ClNa et de NO_3Na , on distinguera :

- une couche interne de Cl^- sans eau de solvation, chimiquement adsorbée, déterminant le potentiel ;

- une couche de Stern contenant principalement des ions Na^+ , adsorbés électrostatiquement et hydratés, ce qui réduit le potentiel des ψ_0 à ψ_s ;

- une couche diffuse, ou couche de Gouy, formée d'ions positifs et négatifs avec les premiers en excès, et contenant le plan de coupure caractérisé par ζ .

D'après ce schéma, ψ_0 varie avec la nature de l'ion qui détermine le potentiel et peut même changer de signe, tandis que l'effet principal de la couche de Stern et de la couche diffuse est de toujours réduire ce potentiel vers zéro (fig. 10 B).

La couche diffuse peut être très épaisse, surtout dans le cas de solutions diluées. L'épaisseur δ de cette couche a été identifiée par A.E. Alexander et P. Johnson avec le rayon moyen de l'atmosphère ionique entourant chaque ion dans une solution électrolytique, et comme l'inverse de la fonction K de Debye-Hückel. Dans le cas d'ions monovalents, cette épaisseur peut se calculer par la formule :

$$\delta = \frac{1}{K} = \sqrt{\frac{1000 \text{ DRT}}{8 e^2 N^2}} \sqrt{\frac{1}{c}} \quad (1)$$

où e = charge de l'électron ($4,77 \cdot 10^{10}$ u.e.s. Coulomb)

N = nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

c = concentration ionique (mole d'électrolyte monovalent par litre)

R = constante des gaz ($8,314 \cdot 10^7$)

D = constante diélectrique (environ 80 pour l'eau)

T = température absolue (degrés Kelvin).

En substituant les valeurs numériques, δ est obtenu en Å, si c est en millimoles par litre :

$$\delta = \frac{97}{\sqrt{c}} \quad (1a)$$

L'épaisseur de la couche diffuse est donc inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration ionique. En fait, cette formule est valable, selon les approximations imposées par le calcul dans la théorie de Stern, que pour l'atmosphère ionique au contact d'une surface métallique : son extension à des particules minérales peut entraîner des erreurs notables.

Une conséquence de l'existence d'une double couche électrique à travers un milieu déformable est que l'application d'un gradient de potentiel provoquera le mouvement de la phase étrangère par rapport à la phase continue. Les phénomènes d'électrophorèse (ou cataphorèse) et d'électroosmose en sont l'illustration. Inversement, si un liquide passe à travers une colonne poreuse de solide, une différence de potentiel se produira entre deux électrodes placées aux extrémités de la colonne ; c'est le "potentiel d'écoulement". De même, si un solide se dépose dans un liquide, un "potentiel de sédimentation" apparaîtra. Ces quatre phénomènes, dépendant du même processus de distribution sélective des ions aux interfaces, sont équivalents les uns aux autres.

C. - POTENTIEL ÉLECTROKINÉTIQUE OU POTENTIEL ζ

Ce potentiel électrocinétique a été défini dans le chapitre précédent : c'est la différence de potentiel qui existe entre le plan de coupure (provoqué par le déplacement du minéral par rapport au liquide) et le sein du liquide.

La viscosité du liquide s'oppose au mouvement du minéral jusqu'à la réalisation d'un équilibre. En supposant que les ions de la couche diffuse sont tous situés à la distance δ de la couche ancrée, la force de friction par unité de surface de l'interface est $\frac{u\mu}{\delta}$, où μ est la viscosité du liquide et u la vitesse relative du fluide par rapport à la particule.

La force provoquant le mouvement des ions par unité de surface de l'interface est σE , où σ est la charge par unité de surface et E la différence de potentiel appliquée par unité de longueur dans la direction du mouvement.

A l'équilibre on peut écrire :

$$\frac{u\mu}{\delta} = \sigma E \quad (2)$$

Si la double couche est comparée à un condensateur électrique de capacité C par unité de surface, $C = \frac{\sigma}{\zeta}$, dans lequel ζ est le potentiel électrocinétique.

C peut aussi être exprimé avec la constante diélectrique D dans le milieu considéré avec la distance δ entre les plateaux du condensateur :

$$C = \frac{D}{4\pi\delta} \quad \text{d'où} \quad \zeta = \frac{4\pi\delta\sigma}{D} \quad (3)$$

$$\text{et } \zeta = \frac{4u\mu}{DE} \quad (4)$$

REMARQUES

1/ Puisque $\sigma\delta$ peut être calculé par (2) et que δ peut l'être par (1), la charge spécifique dans la couche fixée peut être évaluée :

$$\sigma = 3,25 \cdot 10^7 \frac{u\mu\sqrt{c}}{E} \quad (5)$$

où u est exprimé en cm/s, μ en poises, c en moles/litre, E en volts statiques/cm et σ en Coulombs statiques/cm².

Dans le cas où les données sont toujours exprimées en ζ et c , il peut être utile de calculer σ à partir de ces quantités. Avec les équations (4) et (5), on obtient :

$$\sigma = 1,42 \cdot 10^{15} \zeta \sqrt{c} \quad (5)$$

où ζ est exprimé en volts, c en moles/litre et σ en charges électroniques/cm². Cette formule n'est également, pour le cas des particules minérales, qu'une approximation grossière.

2/ Avec la connaissance du potentiel électrocinétique, on peut évaluer la concentration d'une solution dans le voisinage (dans la double couche) du solide. Si une variété d'ions (H⁺ par exemple)

modifie le potentiel électrocinétique d'une surface, G.S. Hartley et J.W. Roe (1940) montrèrent que la valeur du pH de surface (pH_s) est liée à celle du pH de la solution (pH_l) par la relation suivante, où ζ est en millivolts :

$$pH_s = pH_l + \frac{\zeta}{60} \quad (7)$$

Cette expression n'est rigoureusement valable que pour les seuls électrolytes forts. Cependant, Hartley et Roe (1940) purent l'appliquer aux réactions de teinture.

D. - MÉTHODES DE MESURE DU POTENTIEL ÉLECTROKINÉTIQUE ET DE LA CHARGE SPÉCIFIQUE

Pour déterminer ces grandeurs, un des quatre phénomènes de base est utilisé. Dans les méthodes d'électrophorèse (fig. 11) et d'électroosmose, un champ électrique connu est établi, et les propriétés mécaniques résultantes sont mesurées. Dans les deux autres cas, par contre, on crée un mouvement et on mesure le champ électrique produit.

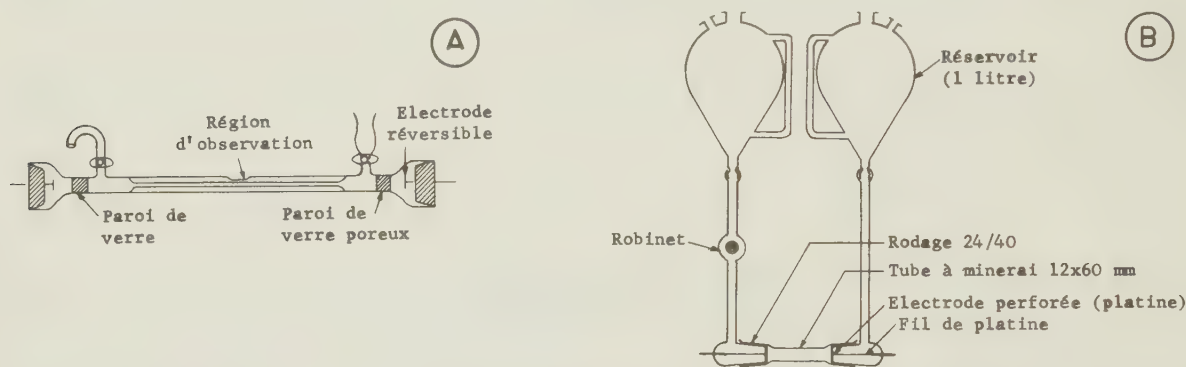


FIG. 11.- Dispositifs de mesure des phénomènes électriques agissant autour de particules minérales plongées dans un liquide. A - Cellule de microélectrophorèse. B - Cellule de potentiel d'écoulement (d'après Fuerstenau, 1957).

La méthode du "potentiel d'écoulement" présente certains avantages de manipulation, et semble bien adaptée aux mesures en vue de l'étude des minerais.

La méthode du potentiel d'écoulement a été longtemps étudiée par H.R. Krut, D.R. Briggs, R.A. Gortner et H.B. Bull. En rapport avec ses études, Krut trouva que le rapport du potentiel d'écoulement observé à la pression hydrostatique appliquée pour faire passer la solution à travers un capillaire était constant. Briggs, Bull et Gortner étendirent la méthode en utilisant des bouchons poreux de particules minérales tassées.

D.W. Fuerstenau, A.S. Buchanan et D.J. O'Connor ont fait de nombreuses études sur le potentiel d'écoulement⁽¹⁾.

La formule (4) doit être modifiée pour ne conserver que des quantités mesurables avec l'appareillage établi. D.R. Briggs a posé :

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu EK'}{DP} \quad (9)$$

où μ est la viscosité, E le potentiel d'écoulement observé, K' la conductivité du liquide dans les pores du bouchon, P la pression hydrostatique appliquée, D la constante diélectrique du liquide. Cette formule est dérivée de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski.

Dans un système aqueux, à la température du laboratoire, c'est-à-dire entre 20 et 25°C, l'équation devient :

(1) Fuerstenau, août et déc. 1957 ; Gaudin et Fuerstenau, janv. et oct. 1955 ; Johansen et Buchanan, 1957 ; O'Connor, 1956, 1957 ; O'Connor *et al.*, 1953, 1954, 1956.

$$\zeta = 9.69 \cdot 10^4 \frac{EK'}{P} \text{ mV}$$

(10)

où E est le potentiel d'écoulement en millivolts, P la pression d'injection en centimètres de mercure, et K' la conductivité de la solution dans le bouchon en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Les conditions suivantes doivent être satisfaites pour que cette équation soit valable :

- Le débit de liquide à travers le bouchon doit être laminaire pour avoir le rapport E/P constant. Pour cela, P doit être inférieur à 40 cm de mercure.
- La taille des pores doit être beaucoup plus grande que l'épaisseur de la double couche. Les particules plus petite que 100μ donnent des résultats entachés d'erreurs.
- La conductivité de surface ne doit pas être importante dans la détermination du courant qui se forme dans le bouchon. Les résultats obtenus avec des solutions de normalité inférieure à 10^{-4} sont trop faibles.

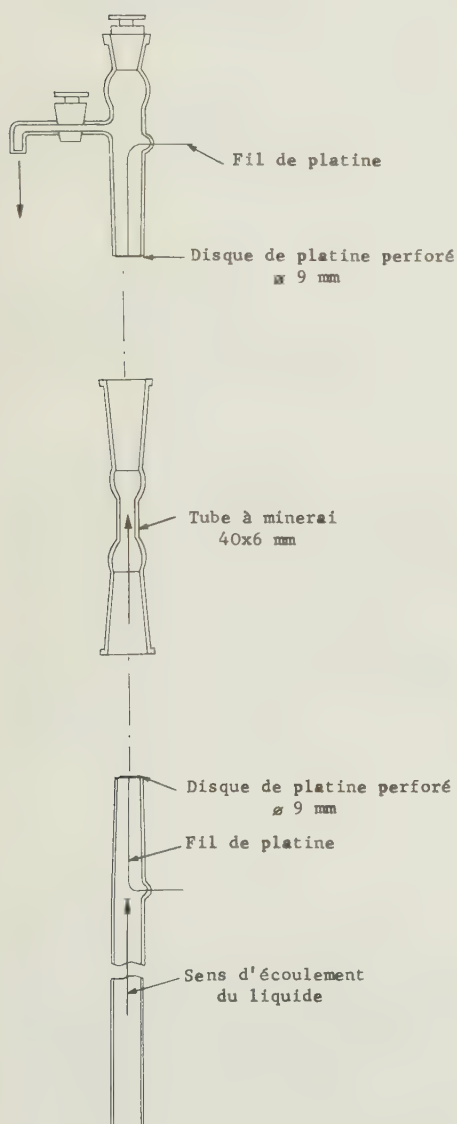


FIG. 12. - Cellule utilisée pour la mesure du potentiel électrocinétique (décomposée).

Les quantités à mesurer sont la pression de circulation, le potentiel d'écoulement et la conductivité du bouchon.

La fig. 11 schématise l'appareil utilisé par D.W. Fuerstenau. Le montage employé ici consiste en une cellule assemblée (fig. 12), une source d'azote qui assure le passage de la solution à travers le bouchon de particules, un manomètre à mercure et un circuit électrique pour mesurer E et K' (fig. 13).

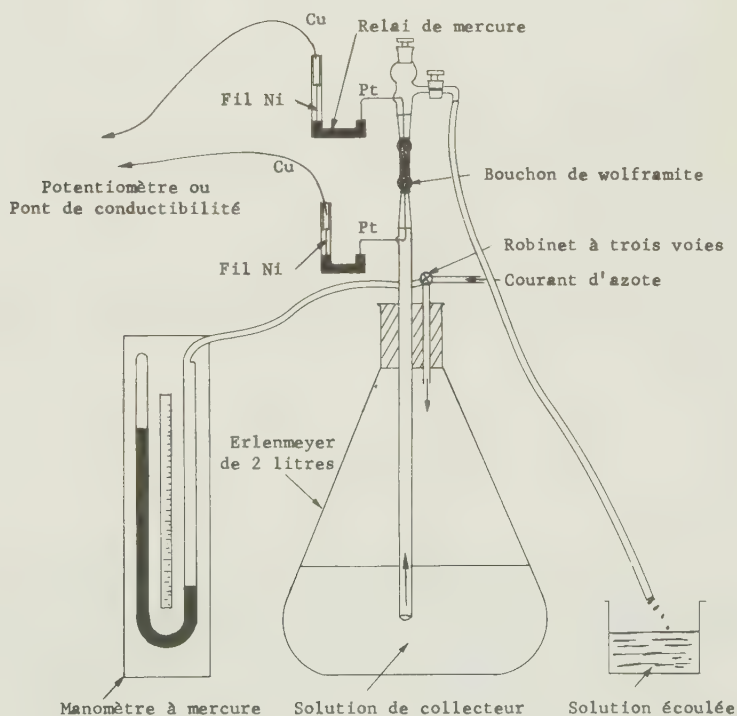


FIG. 13. - Schéma du montage utilisé pour la mesure du potentiel électrocinétique.

Pour mesurer E, il a été utilisé un pHmètre-potentiomètre Metrohm (Herisau, Suisse) du type E 187. La mesure en millivolts est une mesure absolue : il n'est pas nécessaire de faire un étalonnage préalable, dès que l'appareil a été réglé au zéro ; il permet une gamme de lecture de + ou - 1500 mV. Les électrodes de platine, perforées de trous de 0,3 mm, sont connectées, par l'intermédiaire de deux bains de mercure et de fils en nickel, aux liaisons en cuivre portant les bornes de mesure.

La pression d'injection a été mesurée par le manomètre à mercure permettant, après les corrections nécessaires, une gamme de 0 à 20 cm de mercure.

Pour mesurer les conductivités, un pont de mesure de conductibilité GM 4249/01 Philips a été utilisé. Il se compose d'un pont de Wheatstone-Kohlrausch alimenté à 1000 cycles par seconde provenant d'un oscillateur incorporé. Deux des branches du pont sont constituées par un potentiomètre à curseur, les deux autres par une résistance étalon et par la résistance à mesurer. La tension de déséquilibre est amplifiée et appliquée à la grille de commande d'un trèfle cathodique. L'emploi d'un tel indicateur présente, en principe, les avantages suivants : insensibilité aux surcharges, insensibilité aux chocs, absence d'inertie et d'erreur de parallaxe (résistance ohmique : 0,5 à 10 M Ω ; précision de lecture 0,3 à 1 % ; précision électrique 2 %).

Connaissant la résistance du bouchon, on obtient la conductibilité spécifique de ce bouchon en multipliant l'inverse de la résistance du bouchon par la constante C d'étalonnage de cette cellule. Nous obtenons la constante C en mesurant la résistance du bouchon de particules traversé par un courant de KCl N/50, de conductivité connue.

Ainsi pour un remplissage de wolframite 0,2 - 0,3 mm, à 20°5 C, on trouve une résistance, du bouchon, traversé par KCl N/50, de 8400 Ω . Or, la résistance spécifique de KCl N/50 à 20°5 C, est de 396 Ω cm : d'où la constante de cellule C et la conductivité K' (où R_b est la résistance du bouchon) :

$$C = \frac{8400}{396} = 21,2 \quad K' = \frac{C}{R_b}$$

De plus, la conductivité de surface (K_s) est due à l'excès d'ions dans la double couche par rapport au sein du liquide, et de ce fait, K' est la somme de la conductivité de la solution K_l et de la conductivité de surface (O'Connor et Buchanan, 1953 ; O'Connor, Street et Buchanan, 1956).

$$K_s = K' - K_l$$

En mesurant la conductivité du bouchon et en la diminuant de la conductivité de la solution, on peut avoir une appréciation de l'adsorption ionique qui s'est réalisée sur la surface des particules.

Le minerai de wolframite, utilisé à des granulométries diverses, était tassé dans la partie centrale de la cellule, entre deux lits de grains plus grossiers (0,4 - 0,6 mm) pour éviter toute filtration des particules plus fines à travers les pores des disques de platine, perforés à 0,3 millimètre.

A chaque essai, étaient mesurés, après étalonnage des constantes de cellule :

- la pression d'injection en centimètres de mercure.
- le potentiel d'écoulement.
- la résistance du bouchon.
- la résistance de la solution.
- le pH des solutions.

REMARQUE

Un phénomène n'a pu être pris en considération dans toutes ces mesures de potentiel électrocinétique : la polarisation spontanée des électrodes dès que le liquide a rempli le bouchon de particules minérales. On peut constater, sur un appareil de conception symétrique, tel celui de D.W. Fuerstenau, une dérive du potentiomètre, même si l'écoulement est nul. Cette dérive est très faible pour les pH voisins de la neutralité (pH compris entre 5,5 et 8,5) mais croît très rapidement, lorsque les concentrations en H^+ et OH^- deviennent importantes. Il en résultera que les valeurs de E trouvées dans les parties extrêmes des courbes tracées ultérieurement doivent être diminuées, en valeur absolue de cette dérive. Les valeurs du potentiel électrocinétique qui en sont déduites, ne seraient alors que faiblement positives pour la zone de pH fortement acide.

V. - TAUX DE RÉCUPÉRATION

A. - PRINCIPE

Depuis 1944, A.F. Hallimond a mis au point une petite cellule de flottation utilisable au laboratoire. Cette cellule possède de nombreux avantages : elle permet de flotter de faibles quantités de minerai ; les variables de flottation peuvent être contrôlées ; les quantités de liquide et les concentrations en réactifs ne varient pas, pendant l'opération, par débordement, comme dans une cellule ordinaire.

Le "tube Hallimond" a subi quelques modifications pour en faciliter l'emploi (fig. 14), mais le principe reste le même (Fuerstenau *et al.*, 1957).

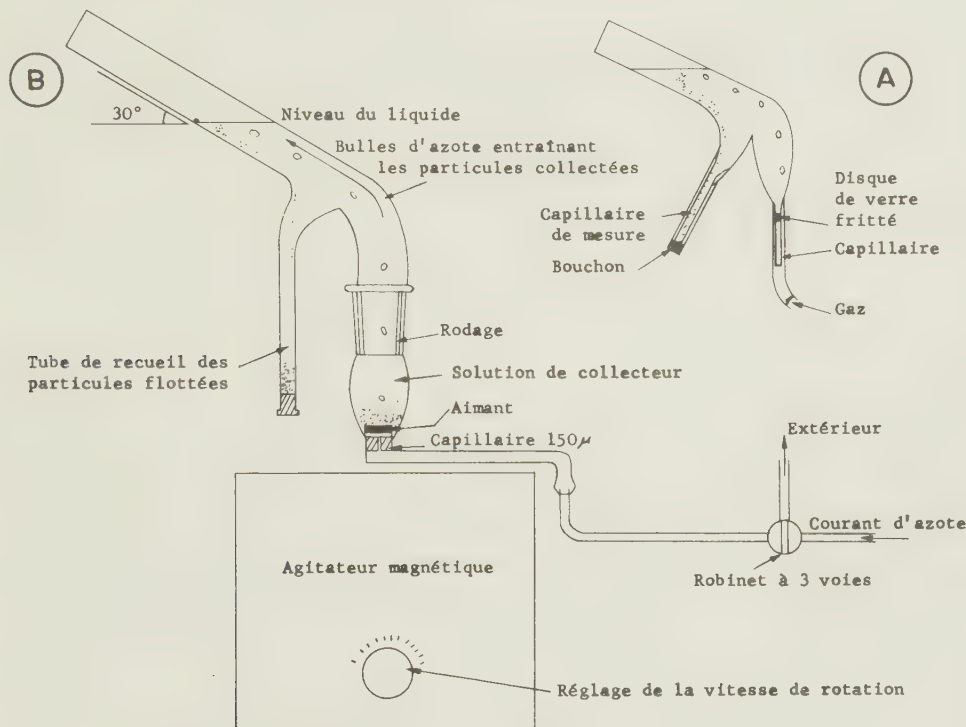


FIG. 14.- Microcellules de laboratoire. A - Tube Hallimond de flottation modifié par W.E. Evers. B - Cellule Hallimond modifiée par D.W. Fuerstenau, P.H. Metzger et G.D. Seele, 1957 (appareillage utilisé).

Un courant de bulles gazeuses, passant à travers un capillaire, filtre dans un lit de minerai placé à la partie inférieure de la cellule. Le tube contient une solution de réactif. Les particules, enrobées de collecteur, sont entraînées par les bulles qui montent jusqu'à la surface supérieure. Les bulles crèvent alors, libérant le minerai entraîné qui plonge vers le fond. Un tube latéral, capte ces particules et permet ainsi de recueillir le minerai flotté.

B. - APPAREILLAGE UTILISÉ

La cellule utilisée, pour faciliter les manipulations et le lavage, a été divisée en deux parties par l'intermédiaire d'un rodage.

La moitié inférieure contient à sa base un capillaire de 150 μ environ, long de 9 millimètres. Le minerai, placé au-dessus du capillaire, est brassé par un aimant enrobé de polyéthylène et mis en mouvement par un agitateur magnétique placé sous la cellule. La moitié supérieure, formant un angle d'environ 30° avec l'horizontale, contient le tube de recueil des particules flottées.

La contenance de la cellule est de 100 centimètres cubes.

Le gaz utilisé est de l'azote dont le débit était contrôlé par un rotamètre gradué de 0 à 16 l/heure. Un robinet à trois voies permettait d'arrêter le gaz à la fin de l'opération.

Concentra- tion (g/l)	Angle de contact	$\bar{\theta}$	$\theta - \bar{\theta}$ (en degrés)	$\theta - \bar{\theta}$ (en grades)	Concentra- tion (g/l)	Angle de contact	$\bar{\theta}$	$\theta - \bar{\theta}$ (en degrés)	$\theta - \bar{\theta}$ (en grades)	$(\theta - \bar{\theta})^2$
0, 025	66		+ 1°43	+ 1,91	0, 15	75		- 1	- 1,11	1, 2321
	66		+ 1°43	+ 1,91		77		+ 1	+ 1,11	1, 2321
	63		- 1°17	- 1,43		77		+ 1	+ 1,11	1, 2321
	64	64°17'	- 0°17	- 0,31		75		- 1	- 1,11	1, 2321
	62		- 2°17	- 2,54		75	76°	- 1	- 1,11	1, 2321
	64		- 0°17	- 0,31		76		0	0	0
	65		+ 0°43	+ 0,80		76		0	0	0
0, 05					0, 2	75		- 1	- 1,11	1, 2321
	65		- 2	- 2,22		76		0	0	0
	64		- 3	- 3,33		76		0	0	0
	68		+ 1	+ 1,11		76		0	0	0
	70		+ 3	+ 3,33		76		0	0	0
	67	67°	0	0		76	76°	0	0	0
	67		0	0		76		0	0	0
	67		0	0		75		- 1	- 1,11	1, 2321
	67		0	0		77		+ 1	+ 1,11	1, 2321
	67		0	0		77		+ 1	+ 1,11	1, 2321
0, 1	68		+ 1	+ 1,11	0, 3	76		0	0	0
						73		+ 1	+ 1,11	1, 2321
	80		- 1	- 1,11		71		- 1	- 1,11	1, 2321
	80		- 1	- 1,11		72		0	0	0
	80		- 1	- 1,11		72		0	0	0
	82		+ 1	+ 1,11		72		0	0	0
	80	81°	- 1	- 1,11		72	72°	0	0	0
	82		+ 1	+ 1,11		72		0	0	0
	82		+ 1	+ 1,11		72		0	0	0
	82		+ 1	+ 1,11		72		0	0	0
	80		- 1	- 1,11		73		+ 1	+ 1,11	1, 2321
	82		+ 1	+ 1,11		71		- 1	- 1,11	1, 2321
	82		+ 1	+ 1,11		72		0	0	0

TABLEAU IX

Dispersion des mesures d'angles de contact effectuées sur une section polie de wolframite des Montmins par la méthode de la bulle libre.

Avec un tel dispositif, on peut agir sur des facteurs divers, tels que : la concentration en réactif, le temps de conditionnement, le temps de flottation, le degré d'agitation de la cellule, le taux d'aération de la cellule.

A chaque essai, nous n'avons utilisé que 3 grammes de minerais concentrés de wolframite. Le temps de conditionnement était d'une minute et le temps de flottation de trois minutes. A la fin de l'opération, on sèche et on pèse les fractions flottées et non flottées. On peut ainsi établir les taux de récupération obtenus.

VI. - VITESSE DE SÉDIMENTATION

La vitesse de sédimentation varie en fonction de la présence de réactif dans le liquide de sédimentation. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent (chap. IV), il se crée une différence de potentiel qui est le potentiel de sédimentation. Nous avons étudié sa manifestation concrète par des mesures de vitesse de sédimentation pour des particules tombant dans une solution de collecteur.

Le matériel classique des mesures de vitesse a été utilisé : un tube de verre contenant la solution de réactif, un chronomètre. Il suffit alors de mesurer le temps de chute entre deux repères fixes.

VII. - PRÉCISION DES MESURES

A. - ANGLES DE CONTACT

Le dispositif de mesure des angles de contact est identique à celui utilisé par P. Blazy (1958).

Le tableau IX illustre la dispersion relative des mesures d'angles de contact, en supposant une distribution normale : l'exemple concerne la variation de l'angle d'une section polie de wolframite des Montmins dans une solution de sel de Néo-Fat ("Tall oil") en fonction de concentrations croissantes. Nous obtenons une somme des carrés de 80,6941. L'écart-type de la distribution sera :

$$\sigma = \sqrt{\frac{80,6941}{57-1}} = 1,20 \text{ grade} = 1^{\circ} 05'$$

Pour obtenir la zone dans laquelle doivent théoriquement se trouver 95 mesures sur 100, il suffit de tracer deux courbes à la distance 2σ , de part et d'autre de la courbe des points moyens.

B. - POTENTIEL ÉLECTROKINÉTIQUE

Nous avons essayé de fixer l'écart-type, de la même façon, avec une série d'essais de potentiel électrocinétique, pour juger la reproductibilité des mesures.

Nous avons obtenu, successivement, les valeurs suivantes : -245, -252, -266, -255, -226, -234, -246 et -231 millivolts en injectant une solution de sel de Néo-Fat à 0,05 g/litre dans un bouchon de wolframite de Panasqueira (granulométrie 0,20 - 0,17 mm).

L'écart-type est alors de 13 mV pour une valeur moyenne de -245mV (fig. 15).

C. - VITESSE DE SÉDIMENTATION

En mesurant les variations de la vitesse de sédimentation, en fonction du pH, de particules de 0,2-0,3 millimètre dans une solution d'oléate de soude à 0,1 g/l, on obtient un écart-type de 0,25 seconde, soit, pour la vitesse de chute, un écart-type de 0,38 cm/seconde.

Plus les particules sont fines, plus l'écart-type diminue, car l'erreur de prise des temps de chute est constante et son importance relative vis à vis du temps de chute décroît. Pour des particules de 0,15-0,12 millimètre, l'écart-type n'est plus que de 0,12 cm/seconde.

Cependant, cet écart-type reste relativement grand : ceci provient de l'étalement granulométrique dans chaque tranche de particules. On retrouve des temps nécessairement différents pour des grains dont les dimensions ne sont pas rigoureusement semblables, mais qui sont distribuées autour d'une valeur moyenne.

D. - RÉCUPÉRATION EN TUBE HALLIMOND

Dans la flottation de la wolframite de Panasqueira (0,20 - 0,17 mm), avec comme collecteur du linoléate de sodium, nous avons obtenu les valeurs suivantes, en pourcentage de récupération : 99,1 - 99,6 - 99,5 - 99,3 - 99,2 - 99,1 - 99,8 et 99,3 %. La moyenne est 99,4 %. L'écart-type est alors de 0,25 %.

Cependant, au fur et à mesure que le taux de récupération décroît, l'écart-type augmente, par suite de l'augmentation de l'influence de l'entraînement des grains par le gaz, même sans collection. Ainsi, vers un taux de récupération de 50 %, les valeurs obtenues oscillent entre 53 et 47 % ; et pour un taux de 30 %, les valeurs oscillent entre 34 et 26 %.

En conclusion, on peut dire que, pour l'ensemble des essais, les résultats sont donnés, avec une précision de :

$\pm 5\%$ pour le tube Hallimond,

$\pm 3\%$ pour les angles de contact,

$\pm 10\%$ pour les mesures de potentiel et les vitesses de sédimentation.

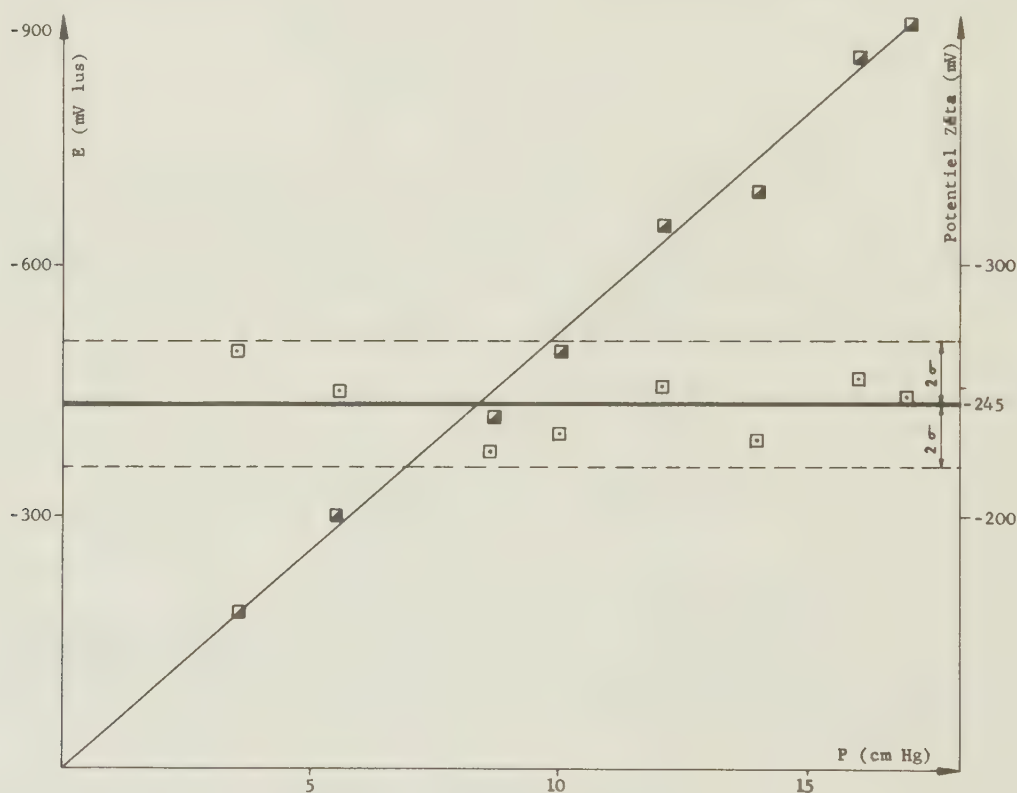


FIG. 15. - Wolframite de Panasqueira (granulométrie : 0,20 - 0,17 mm). Test de reproductibilité des mesures du potentiel électrocinétique avec un sel de Néo-Fat en solution.

VIII. - CORRÉLATIONS

A. - CORRÉLATIONS SIMPLES

Dans certains cas, entre deux séries de mesures statistiques, il existe une certaine relation qui ne peut être exprimée par une loi : nous avons alors une dépendance statistique.

Lorsque deux caractères sont tels que les variations sont toujours de même sens ou de sens opposé, on peut dire qu'il y a "corrélation". A. Monjallon (1954) définit la corrélation "comme le

degré de similitude, en grandeur et en sens, des variations entre les valeurs correspondantes de deux caractères".

Si nous faisons une représentation graphique des points P_i dont les coordonnées sont les couples (x_i, y_i) de valeurs correspondantes des caractères, les points sont groupés sur une portion du plan. Son orientation suggère une variation de y suivant une ligne moyenne qui est appelée "ligne de régression" de la variable y par rapport à la variable x . Par analogie, il existe une ligne de régression de x par rapport à y .

Dans le cas extrême où les deux lignes sont confondues, la liaison est fonctionnelle.

Si les distributions des variables sont gaussiennes, un calcul simple montre que les équations des lignes de régression, qui sont, dans ce cas, des droites, sont de la forme :

$$y - \bar{y} = a_x (x - \bar{x})$$

où $\bar{x}$ et $\bar{y}$ sont les moyennes arithmétiques des x_i et y_i ; a_x et a_y les pentes des droites de régression. De même :

$$x - \bar{x} = a_y (y - \bar{y})$$

Le coefficient de corrélation linéaire est, par définition, la racine carrée arithmétique du produit des pentes des deux droites de régression :

$$r_{xy} = \sqrt{a_x a_y}$$

De plus, nous avons les relations suivantes, où σ_x et σ_y sont les écarts-type des séries statistiques x_i et y_i :

$$a_x = r_{xy} \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \quad a_y = r_{xy} \frac{\sigma_x}{\sigma_y}$$

r_{xy} est toujours compris entre ± 1 . Si $r_{xy} = \pm 1$, il y a dépendance totale. Si $r_{xy} = 0$, il y a indépendance.

La formule de calcul du coefficient de corrélation entre deux séries statistiques est :

$$r_{xy} = \frac{\sum (x - \bar{x}) (y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2} \sqrt{\sum (y - \bar{y})^2}}$$

Si le nombre des observations est petit, il est difficile de juger de la valeur du coefficient trouvé. Il faut effectuer un test, dit des "t" ou de "Student-Fisher", qui permet de valoriser de petites séries (Fisher, 1947). Pour ce faire, l'expression à calculer est :

$$t = \frac{\sqrt{N-2} \cdot r_{xy}}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}}$$

où $N-2$ est le nombre de degrés de liberté. Ce calcul permet de se reporter à des tables donnant le pourcentage de chances d'erreur en fonction de t et du nombre de degrés de liberté.

B. - CORRÉLATIONS MULTIPLES ET PARTIELLES ⁽¹⁾

On appelle "corrélation multiple" la corrélation qui s'occupe des liens entre trois variables et plus.

Considérons une distribution à trois variables. On peut se proposer d'étudier la corrélation entre x et y pour une valeur donnée de la troisième variable z , c'est-à-dire la corrélation entre x et y dans une tranche de nuage statistique parallèle au plan xOy . Le coefficient de corrélation

(1) Fisher, 1947 ; Freeman, 1942 ; Gore, 1952 ; Hoel, 1947 ; Institut National de la Statistique, 1947 ; Monjallon, 1954 ; Mothes, 1952 ; Risser et Traynard, 1958.

entre x et y pour z donné est appelé "coefficient de corrélation partielle de x et y". On le symbolise par la notation $r_{xy,z}$. Ce coefficient peut se calculer à partir des coefficients de corrélation simple.

Nous avons les relations suivantes, si 1, 2 et 3 sont les caractères étudiés :

$$r_{12,3} = \frac{r_{12} - r_{13} r_{23}}{\sqrt{(1 - r_{13}^2)(1 - r_{23}^2)}} \quad r_{13,2} = \frac{r_{13} - r_{12} r_{32}}{\sqrt{(1 - r_{12}^2)(1 - r_{32}^2)}} \quad r_{23,1} = \frac{r_{23} - r_{12} r_{13}}{\sqrt{(1 - r_{12}^2)(1 - r_{31}^2)}}$$

Dans le cas de quatre variables à étudier, nous aurons, cette fois encore, à calculer successivement les coefficients à trois variables suivant les formules précédentes. Ainsi, si on "élimine" la variable 4 (c'est-à-dire si elle est considérée comme constante), nous calculons successivement $r_{12,4}$, $r_{13,4}$ et $r_{23,4}$. En utilisant ces trois nouvelles valeurs nous aurons :

$$r_{12,34} = \frac{r_{12,4} - r_{13,4} r_{23,4}}{\sqrt{(1 - r_{13,4}^2)(1 - r_{23,4}^2)}}$$

Les calculs augmentent rapidement avec le nombre de variables à éliminer.

Ainsi pour :

- 2 variables, nous aurons à calculer : r_{12} .

- 3 variables : $r_{12} - r_{23} - r_{13}$

$$r_{12,3} - r_{23,1} - r_{13,2}$$

- 4 variables : $r_{12} - r_{23} - r_{13} - r_{14} - r_{24} - r_{34}$

$$r_{12,3} - r_{13,2} - r_{23,1} - r_{23,4} - r_{24,3} - r_{34,2}$$

$$r_{13,4} - r_{14,3} - r_{34,1} - r_{12,4} - r_{14,2} - r_{24,1}$$

$$r_{12,34} - r_{13,24} - r_{14,23} - r_{23,41} - r_{24,31} - r_{34,21}$$

$$r_{12,43} - r_{13,42} - r_{14,32} - r_{23,14} - r_{24,13} - r_{34,12}$$

Donc pour deux variables nous avons un coefficient, pour trois variables, six, et pour quatre variables, trente, à calculer.

W.L. Gore (1952) indique une autre possibilité de calcul du coefficient de corrélation multiple. Si une série de mesures 1 dépend de facteurs indépendants 2, 3, 4, etc..., nous avons la relation suivante donnant le coefficient de corrélation multiple R :

$$R^2 = r_{12}B_1 + r_{13}B_2 + r_{14}B_3 + \dots$$

où B_1 , B_2 , B_3 , etc..., sont obtenus par la résolution de la série d'équations simultanées :

$$r_{12} = B_1 + r_{23}B_2 + r_{24}B_3 + \dots$$

$$r_{13} = r_{23}B_1 + B_2 + r_{34}B_3 + \dots$$

$$r_{14} = r_{24}B_1 + r_{34}B_2 + B_3 + \dots$$

Les coefficients B_1 , B_2 , B_3 , ... sont d'ailleurs liés aux coefficients de régression partielle des facteurs indépendants (b_1 , b_2 , b_3 , ...) par les relations suivantes où σ_1 est l'écart-type des observations 1, σ_2 des observations 2, etc... :

$$b_1 = B_1 \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad b_2 = B_2 \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \quad \text{etc...}$$

Les coefficients B peuvent donc être appelés "coefficients standards de régression partielle".

IX. - SOLUTIONS DE RÉACTIF ET MINÉRAIS

A. - LES RÉACTIFS

Les réactifs employés sont essentiellement des dérivés des acides gras ou les acides gras proprement dits, plus ou moins insaturés.

a. - Acides de la série grasse.

- *Acide oléique*, à une double liaison, de formule brute $C_{18}H_{34}O_2$, de formule développée : $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Il provient de la maison "Prolabo" sous le label "Purifié".

- *Acide linoléique*, à deux doubles liaisons, de formule brute $C_{18}H_{32}O_2$, de formule développée : $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Il provient du "Laboratoire du Bois de Boulogne" sous le label "Pur".

- *Acide linolénique*, à trois doubles liaisons, de formule brute $C_{18}H_{30}O_2$, de formule développée : $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Il provient de la "Flucka A. G. Chemische Fabrik-Buchs S.G." (Suisse) sous le label "Très Pur".

- *Acide ricinoléique*, acide gras insaturé monohydroxylé, de formule brute $C_{18}H_{34}O_3$, de formule développée $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Il provient de la maison "Prolabo".

b. - Réactifs à base d'acides gras.

- *Aéro Promoter 710* de la Cyanamid Company : c'est le sel de sodium d'un acide gras d'origine végétale. Sa densité est de 1,03. Il est soluble dans l'eau.

- *Aéro Promoter 765* de la Cyanamid Company : c'est un mélange d'acides gras raffinés, constitué essentiellement d'acides oléique et linoléique, avec un peu d'acide rosinique et d'un agent émulsifiant. Sa densité est de 0,9. Il est émulsifiable dans l'eau et neutralisable par une base.

- *Néo-Fat 42-12*. C'est un "Tall Oil", tout comme le précédent réactif. Il provient de "l'Armour Company" (Chicago). Comme toutes les huiles de ce groupe, il contient, comme principaux composés, des acides gras insaturés (acides oléique, linoléique et un peu de linolénique), des acides rosiniques et des acides gras saturés (palmitique et stéarique). Les proportions ne sont pas indiquées, tout comme pour les réactifs de la Cyanamid Co, par le fabricant.

- *Huile A.J.* C'est un résidu de l'industrie de transformation des huiles de baleine. Ce sous-produit, est fabriqué par la maison Astra. Sa composition est essentiellement assurée par des acides gras fortement insaturés (acides linoléique et linolénique) de sorte que les propriétés résultantes seront intermédiaires avec celles des acides gras isolés.

- La série des *Aeropromoters type 800 a*, également, été testée, mais sans résultat tangible.

c. - Préparation des réactifs.

Pour pouvoir observer l'action des réactifs, il a fallu les rendre solubles dans l'eau. Ils ont donc été neutralisés par de la soude. Le pourcentage en poids d'alcali par rapport à l'acide gras a été choisi de 10 %, de façon à avoir une salification légèrement incomplète.

Une molécule gramme d'acide oléique, par exemple, représente 282 grammes. Si nous lui ajoutons 28,2 grammes de soude, la réaction sera incomplète, car il faudrait 40 grammes de soude pour avoir la neutralisation totale en vertu de la relation :



Quelques essais ont été réalisés avec une salification à 20 % et à 50 % en poids de soude, donc avec un excès d'alcali.

Il s'est avéré qu'avec seulement 10 % de soude, la mise en solution était possible à des dilutions voisines de 10^{-4} gramme de sel par gramme d'eau ; la solution était suffisamment homogène pour réaliser des mesures valables.

B. - L'EAU

Pour les essais d'angles de contact, de récupération et de vitesse de sédimentation, l'eau a été purifiée par un déminéralisateur à résines échangeuses d'ions ("Démino" Degrémont) qui permet d'obtenir une eau de conductivité inférieure à $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, sans CO_2 ni SiO_2 .

Pour les essais de potentiel électrocinétique, la conductivité était un peu moins faible, puisque les graphiques indiquent $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (fig. 16).

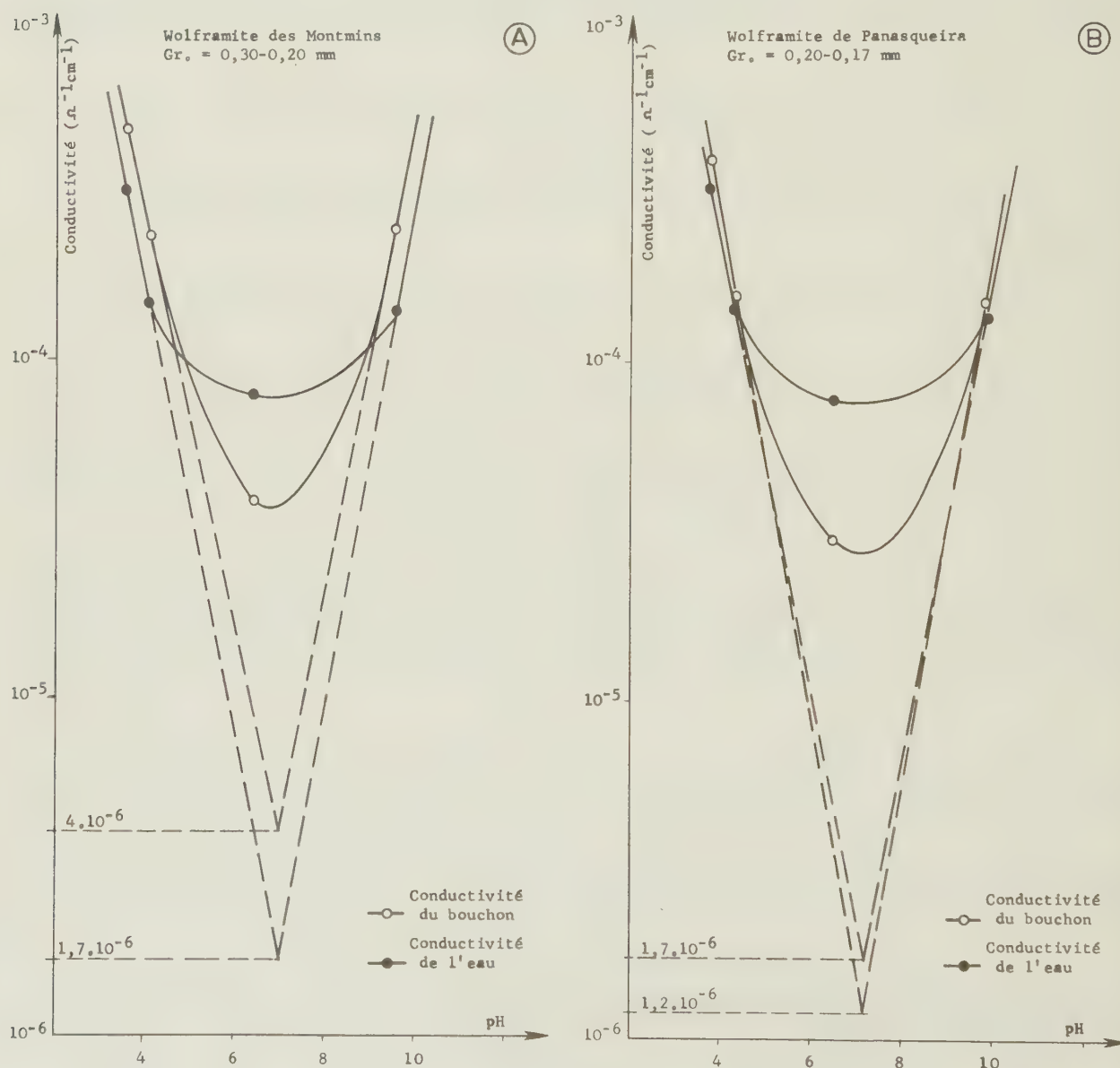


FIG. 16. - Distorsion au voisinage de la neutralité des mesures de conductivité avec l'eau distillée. A - Bouchon de wolframite des Montmins (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm), B - Bouchon de wolframite de Panasqueira (granulométrie : 0,20 - 0,17 mm).

C. - PRÉPARATION DU MINERAII

Le minerai des Montmins (concentrés marchands de la laverie) a vu d'abord sa teneur en WO_3 augmentée par élimination des mixtes et des stériles subsistant dans les concentrés marchands. Pour cette opération, un superpanner a été utilisé.

Le traitement a eu pour autre conséquence d'enlever la majeure partie des oxydes de fer qui souillaient les particules de wolframite. Pour parachever ce nettoyage des surfaces, un lavage de cinq minutes à l'eau distillée a été réalisé.

Après séchage à température de $30^{\circ}C$, les produits purifiés ont été répartis en tranches granulométriques en vue des utilisations pour le potentiel électrocinétique, la vitesse de sédimentation et la récupération. Les coupures ont été réalisées aux dimensions suivantes :

Maille (Série Tyler) :	28	35	48	65	80	100	115	150	170
------------------------	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----

Maille (en mm) :	0,59	0,42	0,30	0,20	0,17	0,15	0,12	0,10	0,09
------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Le minerai de Panasqueira a été utilisé directement ; sa pureté était suffisante. Les tranches granulométriques ont été choisies entre 0,25 mm (tamis de maille 60 de la série Tyler) et 0,12 mm, du fait de la granulométrie du lot de concentrés en notre possession.

Les surfaces polies nécessaires à la mesure des angles de contact ont été réalisées en se basant sur le fait qu'il n'est pas nécessaire d'obtenir le poli utilisé pour l'observation en lumière réfléchie. En effet, si on emploie des surfaces parfaitement polies, seules les bulles d'angle de contact supérieur à 70° sont observables par la méthode de la bulle libre. Avec une surface moins parfaite, on peut observer, de façon valable, des angles de contact jusqu'à 45° environ. Au-dessous, l'adhérence n'est plus suffisante et la bulle s'échappe. Il faut alors avoir recours à la méthode de la bulle captive.

TROISIÈME PARTIE

Résultats

Ne seront exposés, dans cet ensemble de chapitres, que les faits que l'on peut dégager de l'étude directe des courbes établies au cours des essais. Les tentatives d'interprétation seront groupées par la suite pour essayer d'expliquer les phénomènes fondamentaux qui régissent la flottation de la wolframite.

L'inventaire des différents facteurs étudiés sera rapidement exposé et les conclusions ne seront énoncées que pour des cas particuliers qui interviennent peu dans le processus général.

I. - ANGLES DE CONTACT

A. - RÉACTIFS TESTÉS

Les acides gras insaturés, neutralisés à 10 % en poids de soude, ont permis d'établir deux séries de courbes. Successivement, les acides oléique, linoléique et linolénique ont été étudiés. Puis leur action a été comparée à celle des réactifs complexes : huile A.J. et Néo-Fat.

Les concentrations ont été d'abord progressivement augmentées : des solutions à 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 et $3 \cdot 10^{-4}$ gramme de sel par gramme d'eau ont été préparées (ceci correspond à des concentrations en molécules-gramme par litre de $0,8 \times 10^{-4}$ à 10^{-3}).

Ensuite, les modifications de l'angle en fonction du pH ont été étudiées.

B. - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Toutes les courbes passent par au moins un maximum. Ce maximum est compris entre 70° et 80° pour des concentrations entre 0,5 et $2 \cdot 10^{-4}$ g/g. Le pH des solutions de collecteurs est dans l'ordre suivant, en fonction des basicités décroissantes : oléate, sel de Néo-Fat, linoléate, sel d'huile A.J., linolénate (fig. 18). Nous verrons que, par l'étude des solutions diluées, cet ordre est logique, et tout à fait comparable à celui des mesures de P. Kivalo et E. Lehmusvaara (1957).

On peut remarquer que les valeurs optimums de l'angle de contact sont obtenues à des concentrations en collecteur inférieures à celles trouvées pour les récupérations. Ceci tient au fait que les surfaces à collecter sont moindres, sur la surface polie (de l'ordre de 1 cm^2), que celles représentées par trois grammes de minerai à 0,2 mm. La surface est plus vite saturée en collecteur et on peut observer l'apparition d'un deuxième maximum (exemple : oléate et Néo-Fat, fig. 19 B). Ceci peut être dû à la formation d'un deuxième film de collecteur fixé sur le premier, lui-même adhérent à la surface de la wolframite. La valeur de ce deuxième maximum est moindre que celle du premier.

C - INFLUENCE DE LA NEUTRALISATION

Avec des sels à 20 % en soude, le deuxième maximum de l'angle θ en fonction de la concentration en collecteur est accentué, fig. 17. Ceci pourrait provenir de ce que la dissociation en anions $R-COO^-$ est complète dans une salification totale (avec même excès d'ions OH^-). Le deuxième film de collecteur serait alors plus étendu. Le phénomène semble s'accroître avec un taux de 50 % de soude (cas du Néo-Fat utilisé avec une surface polie de Montbelleux).

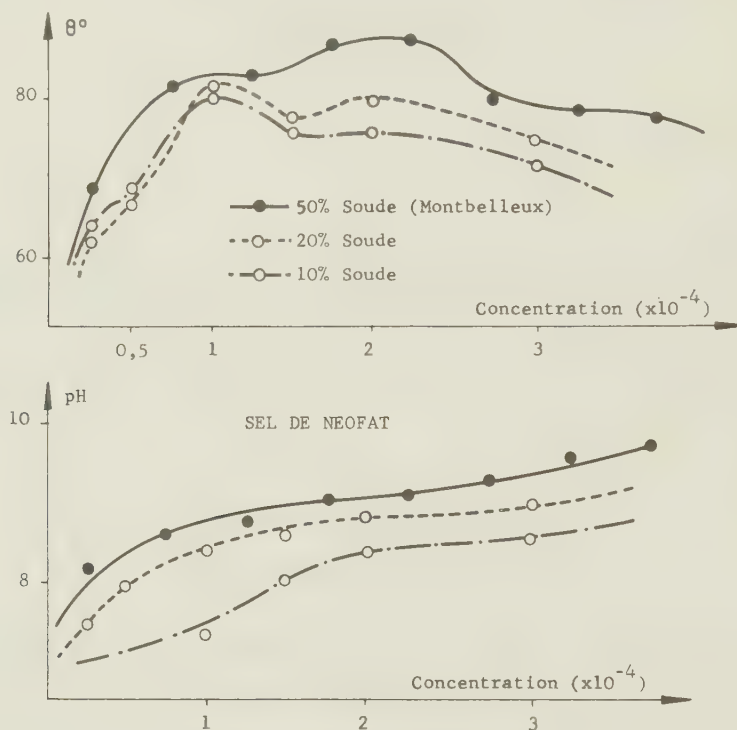


FIG. 17. - Variations de l'angle de contact de la wolframite collectée par le Néo-Fat salifié à des taux croissant en fonction de la concentration.

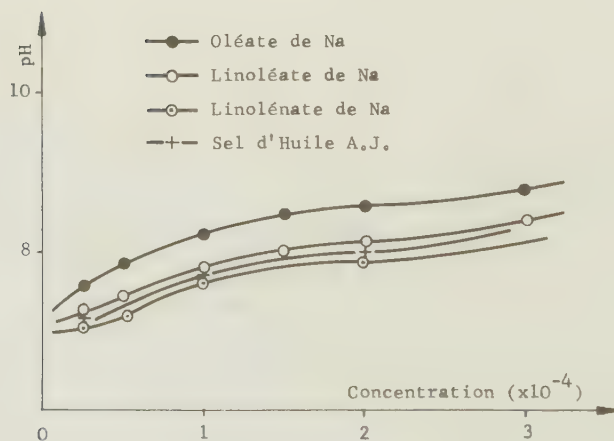


FIG. 18. - Variations du pH des solutions de collecteur en fonction de la concentration (salification : 10 %).

D. - INFLUENCE DU pH

Pour les concentrations donnant les valeurs maximums de l'angle de contact, nous avons cherché à déterminer l'influence du pH de la solution sur l'angle de contact (fig. 19 A).

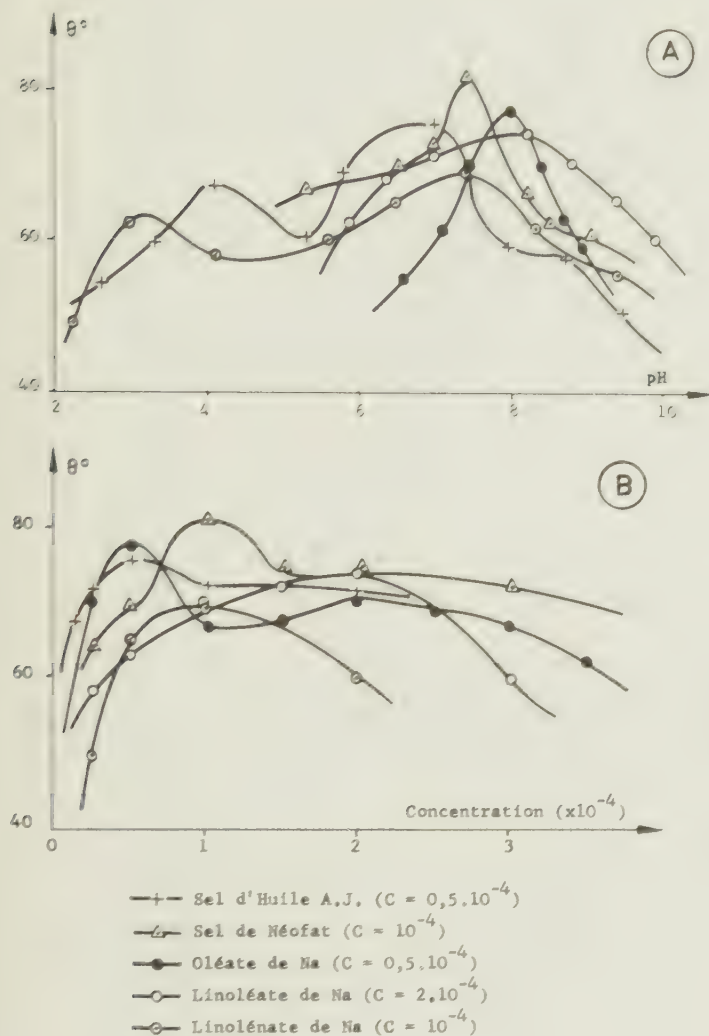


FIG. 19.- Variations des angles de contact sur une surface polie des Montmins pour divers collecteurs. A - En fonction du pH. B - En fonction des concentrations du collecteur.

Pour les réactifs utilisés, deux cas se présentent :

- avec l'oléate, le linoléate et le sel de Néo-Fat, nous n'avons pu faire varier le pH que dans un intervalle compris entre 5 et 10. Au-dessous d'un pH de 5, les solutions étaient trop opalescentes, du fait de la régression du taux de salification et des phénomènes qui en résultaient.

- avec le linoléate et le sel d'huile A.J., nous avons pu faire nos essais dans l'intervalle compris entre les pH 2 et 10.

Pour tous les réactifs, nous observons un maximum de grandeur de l'angle de contact pour le cas où la solution de sel est uniquement composée de sel et d'eau distillée (pH entre 7 et 8). Dès que des ions H^+ et OH^- sont introduits, les valeurs décroissent.

Cependant pour des pH acides (entre 3 et 4), les courbes du linoléate et de l'huile A.J. présentent un deuxième maximum. Cependant, la valeur de cette partie de la courbe est nettement plus petite (67° au lieu de 75° pour l'huile A.J. et 63° au lieu de 69° pour le linoléate).

II. - POTENTIEL ÉLECTROCINÉTIQUE

A. - RAPPORT E/P

La proportionnalité est excellente au-dessus d'une pression de 10 cm de mercure (fig. 20 et 21). Au-dessous, une distorsion s'observe : les courbes s'incurvent pour atteindre, avec un potentiel d'écoulement nul, un niveau correspondant à une pression d'injection de 5 cm de mercure. Ceci représente la perte de charge du fluide dans la traversée du bouchon de minéral.

B. - EAU DISTILLÉE

Pour réaliser les mesures du potentiel électrocinétique, nous avons d'abord étalonné la cellule utilisée, pour déterminer la valeur de la constante de cellule en fonction du minéral placé dans le tube. Le tableau X résume ces calculs.

Les variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH est régulière. De fortement positives pour les pH très acides, les valeurs deviennent fortement négatives pour les pH très basiques (fig. 22).

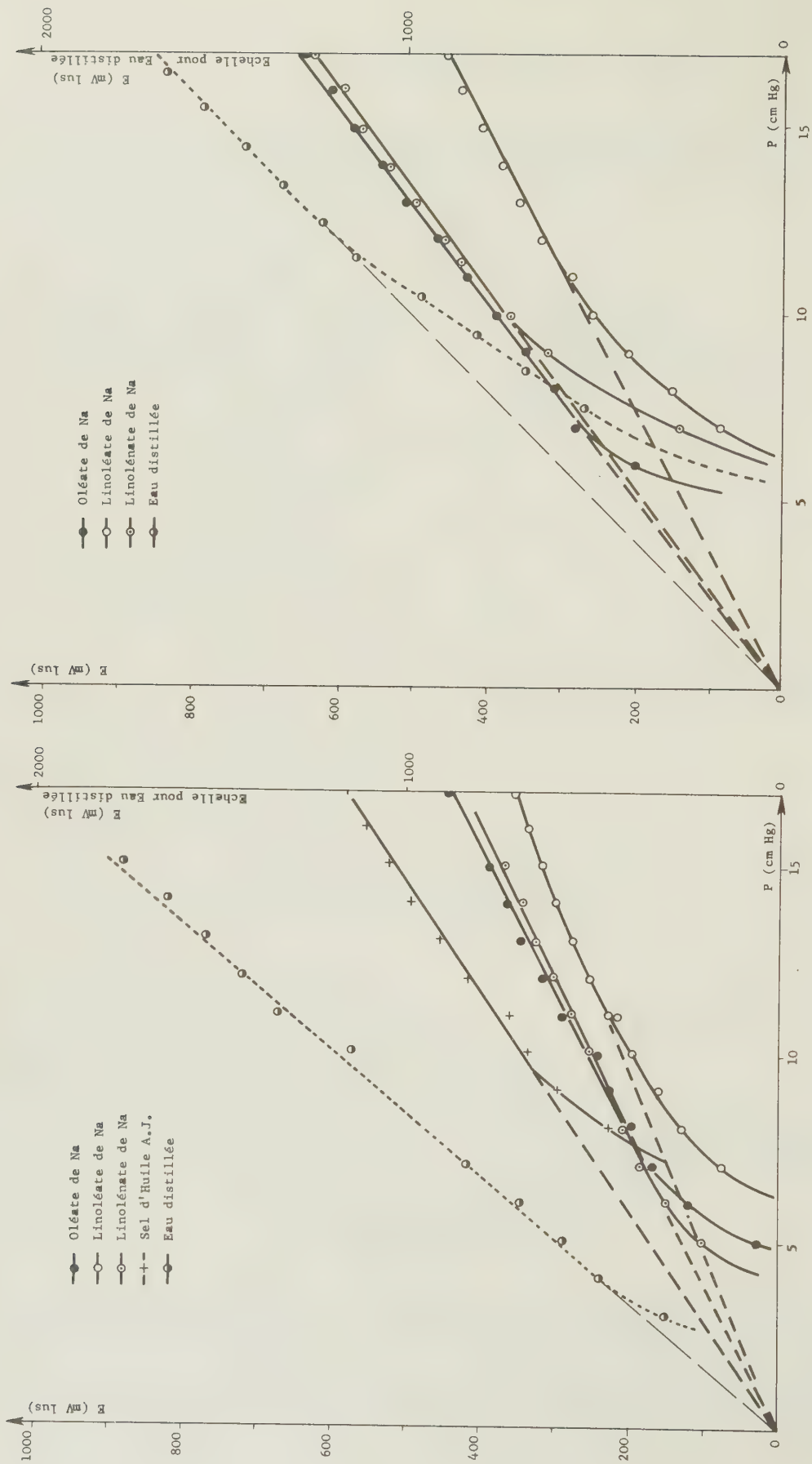


FIG. 20.- Tests de proportionnalité entre la pression d'injection de la solution dans le bouchon de wolframite des Montmins (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm) et la différence de potentiel créée entre les électrodes du bouchon.

FIG. 21.- Tests de proportionnalité entre la pression d'injection de la solution dans le bouchon de wolframite de Panasqueira (granulométrie : 0,20 - 0,17 mm) et la différence de potentiel créée entre les électrodes du bouchon.

	Granulométrie	Température	Résistance KCl (Ω)	Résistance bouchon (Ω)	Constante de Cellule
WOLFRAMITE DES MONTMINS					
	0,59 - 0,40 mm	20°C	400	8 200	20,5
	0,40 - 0,30 mm	20°C	396	8 400	21,2
	0,30 - 0,20 mm	20°C	396	8 400	21,2
	0,20 - 0,17 mm	20°C	400	8 200	20,5
	0,17 - 0,15 mm	20°C	400	8 100	20,25
WOLFRAMITE DE PANASQUEIRA					
	0,25 - 0,20 mm	20°C	400	8 800	22
	0,20 - 0,17 mm	20°C	400	8 900	22,25
	0,17 - 0,15 mm	20°C	400	8 900	22,25

TABLEAU X

Constantes de la cellule de mesure du potentiel électrocinétique.

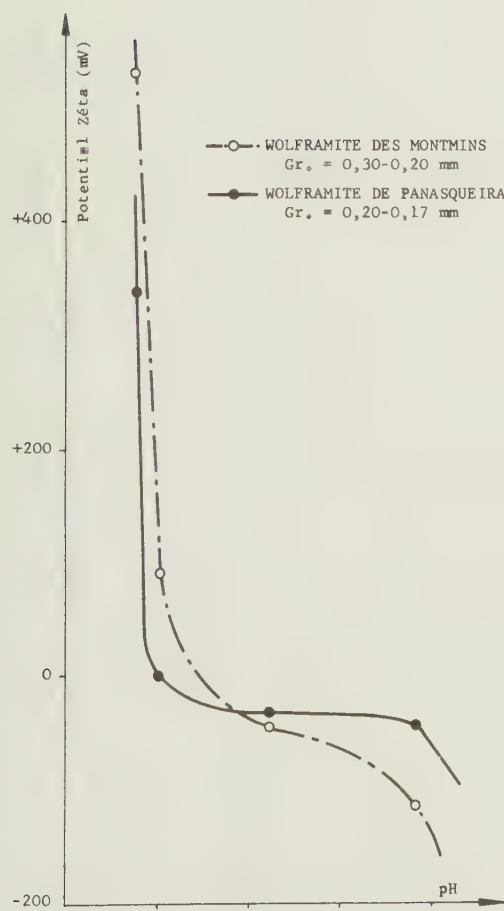


FIG. 22. - Variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH avec des particules de wolframite en présence d'eau distillée.

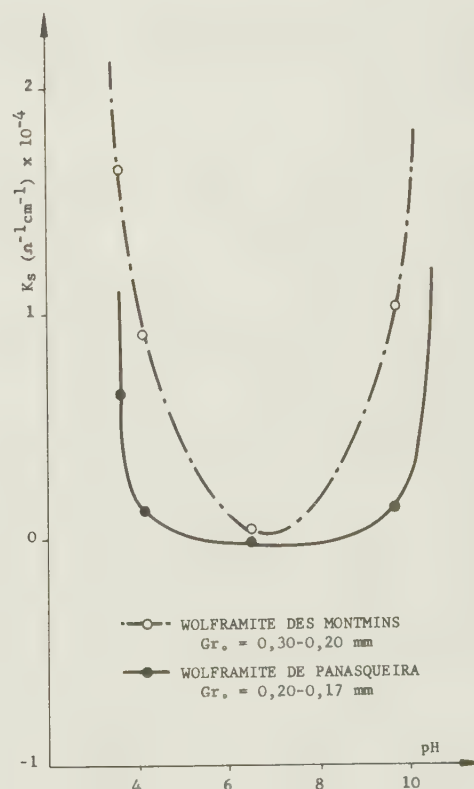


FIG. 23. - Variations de la conductivité de surface en fonction du pH dans le cas de bouchons de wolframite traversés par de l'eau distillée.

Granulométrie du bouchon (mm)	pH	Pression (cm Hg)	E (m V lus)	Conductance ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Conductance de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	K_s ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Potentiel ζ (m V)
EAU DISTILLÉE							
0,30 - 0,20	6,5	10	- 580	$0,80 \cdot 10^{-5}$	$0,37 \cdot 10^{-5}$	$+ 0,43 \cdot 10^{-5}$	- 45
OLEATE DE SODIUM							
0,59 - 0,40	8	11	- 130	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,16 \cdot 10^{-4}$	- 117
0,40 - 0,30	7,8	10	- 180	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,25 \cdot 10^{-4}$	- 185
0,30 - 0,20	7,4	10,8	- 260	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,28 \cdot 10^{-4}$	- 253
0,20 - 0,17	7,5	10,1	- 284	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,16 \cdot 10^{-4}$	- 279
0,17 - 0,15	7,5	10,2	- 300	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$0,77 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,30 \cdot 10^{-4}$	- 318
LINOLEATE DE SODIUM							
0,40 - 0,30	7,6	13	- 238	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,16 \cdot 10^{-4}$	- 188
0,30 - 0,20	7,5	13	- 280	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,11 \cdot 10^{-4}$	- 211
0,20 - 0,17	7,6	13	- 332	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,12 \cdot 10^{-4}$	- 262
LINOLENATE DE SODIUM							
0,40 - 0,30	7,3	14,2	- 270	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,19 \cdot 10^{-4}$	- 205
0,30 - 0,20	7,2	10,4	- 250	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,21 \cdot 10^{-4}$	- 267
0,17 - 0,15	7,0	11	- 260	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$0,94 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,13 \cdot 10^{-4}$	- 244
SEL D'HUILE A. J.							
0,40 - 0,30	6,8	11,1	- 190	$0,809 \cdot 10^{-4}$	$0,811 \cdot 10^{-4}$	$- 0,002 \cdot 10^{-4}$	- 135
0,30 - 0,20	6,9	12	- 420	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$- 0,05 \cdot 10^{-4}$	- 257
0,20 - 0,17	6,8	17	- 570	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$0,74 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,02 \cdot 10^{-4}$	- 239
0,17 - 0,15	7,0	12,1	- 550	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,03 \cdot 10^{-4}$	- 301
SEL DE NEO-FAT							
0,40 - 0,30	7,2	12,5	- 280	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,05 \cdot 10^{-4}$	- 188
SEL DE C-765							
0,40 - 0,30	7,4	14,9	- 260	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,11 \cdot 10^{-4}$	- 183

TABLEAU XI

Wolframate des Montins. - Influence de la granulométrie et des collecteurs sur les potentiels électrocinétiques.

	Granulométrie du bouchon (mm)	pH	Pression (cm Hg)	E (m V lus)	Conductance ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Conductance de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	K_s ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Potentiel ζ (m V)
EAU DISTILLÉE								
	0,25 - 0,20	6,5	16,2	- 1200	0,35.10 ⁻⁵	0,45.10 ⁻⁵	- 0,10.10 ⁻⁵	- 25
	0,20 - 0,17	6,5	15,5	- 1580	0,35.10 ⁻⁵	0,45.10 ⁻⁵	- 0,10.10 ⁻⁵	- 34
OLEATE DE SODIUM								
	0,25 - 0,20	7,6	13,3	- 480	0,65.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,16.10 ⁻⁴	- 220
	0,20 - 0,17	7,4	11,5	- 470	0,63.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,18.10 ⁻⁴	- 252
LINOLEATE DE SODIUM								
	0,25 - 0,20	7,4	14	- 430	0,61.10 ⁻⁴	0,90.10 ⁻⁴	- 0,29.10 ⁻⁴	- 182
	0,20 - 0,17	7,6	14	- 408	0,63.10 ⁻⁴	0,90.10 ⁻⁴	- 0,27.10 ⁻⁴	- 180
LINOLENATE DE SODIUM								
	0,25 - 0,20	7,1	12,2	- 310	0,67.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁴	- 0,33.10 ⁻⁴	- 164
	0,20 - 0,17	7,1	12	- 440	0,70.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁴	- 0,30.10 ⁻⁴	- 247
SEL D'HUILE A. J.								
	0,25 - 0,20	7,0	12	- 600	0,46.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,35.10 ⁻⁴	- 227
	0,20 - 0,17	7,5	13	- 710	0,46.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,35.10 ⁻⁴	- 228
SEL DE NEO-FAT								
	0,25 - 0,20	7,0	15,1	- 850	0,49.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,32.10 ⁻⁴	- 261
	0,20 - 0,17	7,2	12,1	- 650	0,48.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,33.10 ⁻⁴	- 252
SEL DE C-765								
	0,25 - 0,20	7,4	12,5	- 610	0,52.10 ⁻⁴	0,77.10 ⁻⁴	- 0,25.10 ⁻⁴	- 245
	0,20 - 0,17	7,1	11,1	- 670	0,50.10 ⁻⁴	0,81.10 ⁻⁴	- 0,31.10 ⁻⁴	- 296

TABLEAU XII

Poliframite de Panasqueira. - Influence de la granulométrie et des collecteurs sur les potentiels électrocinétiques

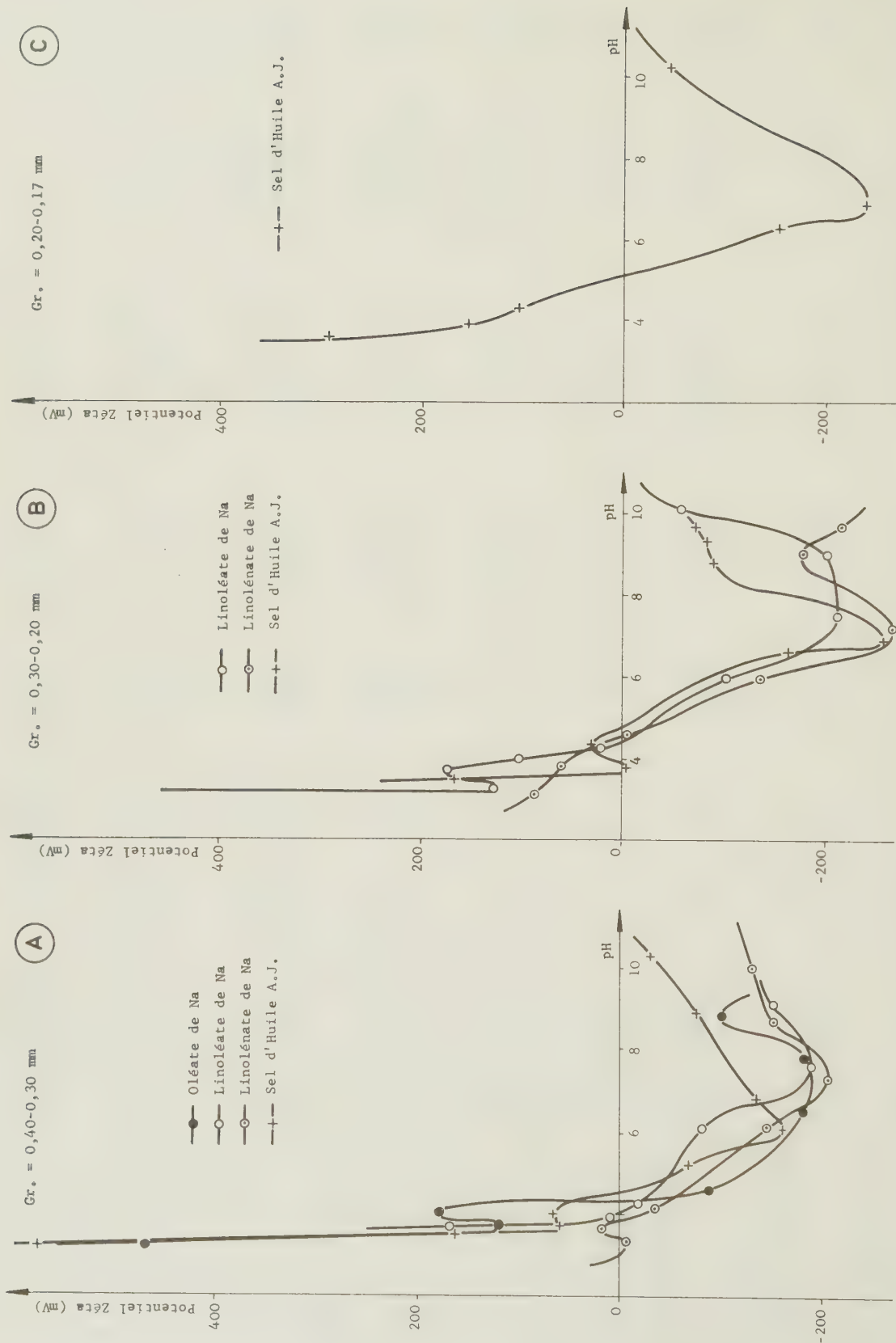


FIG. 24. - *Wolframite des Montmins*. - Variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH des solutions de sels de sodium d'acides gras. Granulométries : 0,40 - 0,30 mm (A) ; 0,30 - 0,20 mm (B) ; 0,20 - 0,17 mm (C).

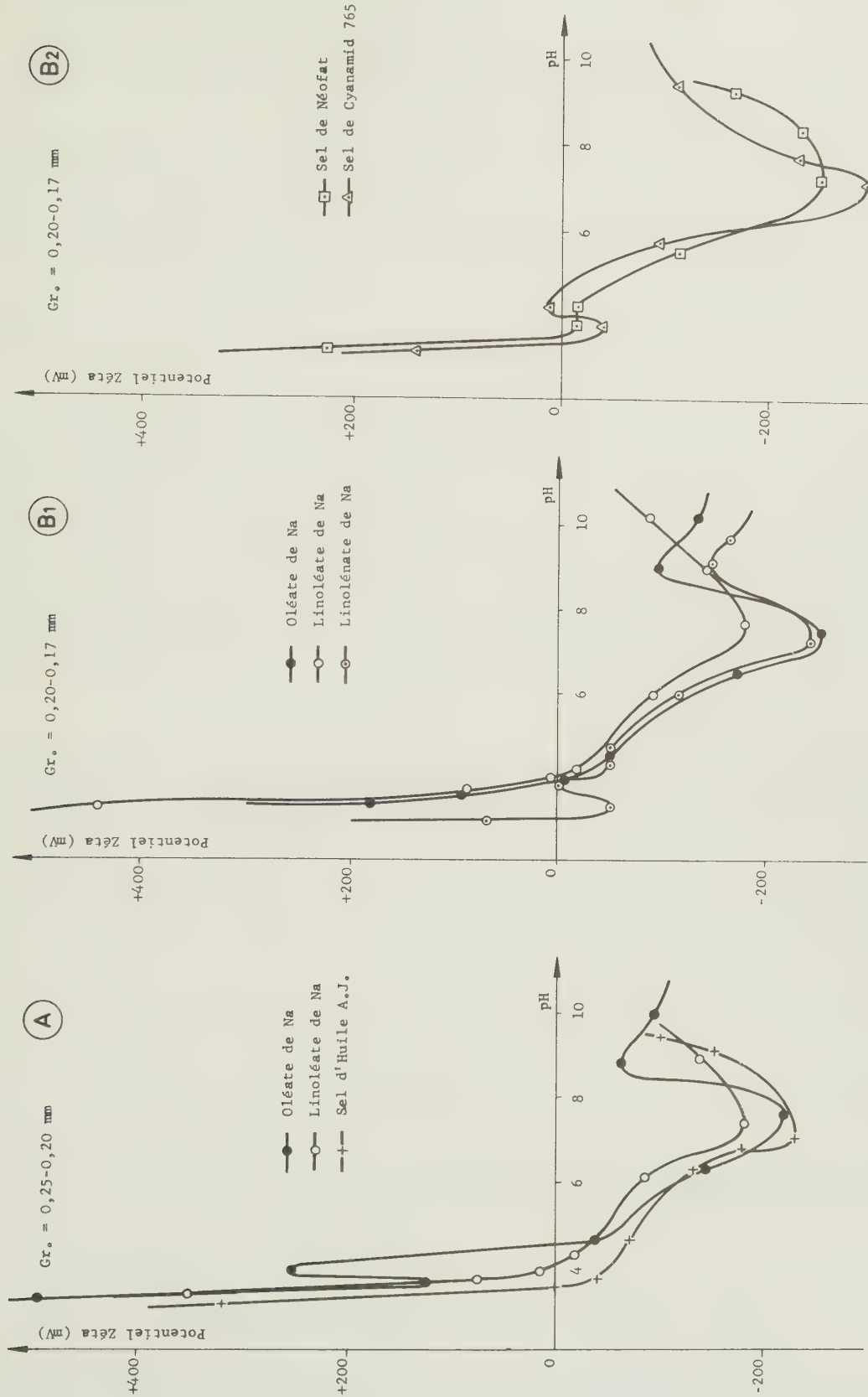


FIG. 25.- *Woi fromite de Panasqueira*. - Variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH des solutions de sels de sodium d'acides gras. Granulométries : 0,25 - 0,20 mm (A) ; 0,20 - 0,17 mm (B₁ et B₂).

Au voisinage de la neutralité, les variations sont beaucoup plus lentes et le potentiel est légèrement négatif :

-45 mV pour la wolframite des Montmins (granulométrie : 0,3 - 0,2 mm) ;

-25 mV pour la wolframite de Panasqueira (0,25 - 0,2 mm) ;

-34 mV pour la wolframite de Panasqueira (0,17 - 0,2 mm).

Ces valeurs sont en concordance avec les valeurs obtenues par D.J. O'Connor avec de la scheelite (1957).

Les mesures réalisées nous permettent également de construire les courbes donnant les variations des conductivités dans le bouchon ou dans la solution en fonction du pH, ainsi que des variations des conductivités de surface (fig. 16 et 23).

C. - RÉACTIFS

L'addition de réactifs augmente la valeur absolue du potentiel zéta, qui est alors supérieure à 100 millivolts. Il y a eu fixation de réactif sur la surface de la wolframite qui s'est trouvée modifiée.

Pour une concentration de 10^{-4} g sel/g eau ($3,3 \cdot 10^{-4}$ mol.g/litre), nous obtenons une épaisseur de la couche diffuse de 200 Å environ. Les réactifs peuvent se classer ainsi, par valeur décroissante du potentiel : Linolénate - Linoléate - Oléate (wolframite des Montmins) ; Oléate - Linoléate - Linolénate (wolframite de Panasqueira).

Pour une concentration de $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/g ($1,7 \cdot 10^{-4}$ mol.g/litre, nous obtenons une épaisseur de la couche diffuse de 280 Å environ. Les réactifs peuvent se classer ainsi : Néo-Fat - Cyana-mid 765 - Huile A.J. (dans les deux cas).

a. - Influence de la granulométrie.

En examinant les tableaux XI et XII, on constate que la valeur absolue du potentiel zéta augmente au fur et à mesure que les granulométries diminuent (exemple : Oléate). Ceci est dû à l'accroissement des surfaces à collecter en fonction de la finesse des grains de minéral.

b. - Influence du pH.

Les courbes des figures 24 et 25 résument cette influence. Le potentiel électrocinétique décroît vers les pH basiques, avec, comme particularité, une remontée des valeurs au delà du pH=9 pour les acides oléique et linolénique.

Le potentiel décroît vers les pH acides, et présente un ressaut pour les pH compris entre 3 et 4. Le potentiel s'annule vers le pH 4, avec, dans l'ordre des pH croissants : Linolénate - Linoléate - Oléate. Ceci s'explique facilement par l'étude des solutions diluées.

III. - RÉCUPÉRATION

Tous les essais ont été réalisés en fixant au départ le temps de conditionnement (1 mn), la vitesse de rotation de l'agitateur et le courant d'azote (10 l/heure).

A. - INFLUENCE DU TEMPS DE CONDITIONNEMENT ET DE LA TEMPÉRATURE DE LA PULPE PENDANT CE CONDITIONNEMENT

Ces essais ont été effectués dans les laboratoires de "Minerais et Métaux" à Paris (Brandela, 1960) avec l'acide oléique à la concentration de 3 kg/tonne. Les résultats ont été les suivants :

- conditionnement 1 mn, récupération 81 % ;
- conditionnement 5 mn, récupération 93 %.

Jusqu'à 35°C, l'influence de la température est négligeable. Ce n'est que pour des valeurs supérieures que le taux de récupération augmente (95 % pour 55°C au lieu de 81 % pour 20°C).

B. - RÉACTIFS TESTÉS

En plus des réactifs précédemment cités, nous avons effectué des essais avec :

- de l'acide érucique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$, forme "cis", acide gras en C_{22} ;
- des réactifs de la Cyanamid (séries des 700 et 800) ;
- en outre, les laboratoires de "Minerais et Métaux" ont étudié l'action du stéarate de sodium, du laurate de sodium, des octysulfates, oléinesulfates, dodécylphosphates, et de réactifs cationiques tels que l'acétate de stéarylamine (fig. 32).

C. - INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE

La récupération augmente dans les tranches granulométriques fines. La taille maximum flottable est de 0,4 millimètre. Au delà, les récupérations sont très faibles (fig. 27 C et D ; fig. 31 B et C).

D. - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RÉACTIFS

La récupération augmente avec la concentration, sauf dans le cas du linoléate de sodium, et, à un degré moindre, du linoléate, où un maximum est atteint pour une concentration voisine de $0,75 \cdot 10^{-4}$ g sel de Na/g eau (fig. 26 à 28).

E. - INFLUENCE DE LA NEUTRALISATION

Avec une neutralisation réalisée avec 20 % en poids de soude, les résultats sont différents : les courbes en S bien régulières du Néo-Fat et du C. 765 sont déformées dans les fines granulométries (fig. 29). Ces courbes peuvent même présenter des maximums aux faibles concentrations, comme dans le cas des valeurs des angles de contact. Les irrégularités s'estompent avec l'accroissement de la taille des particules flottées.

Le taux de récupération est moins grand dans ce cas de neutralisation avec excès d'ions OH^- (avec 14 % de soude, la neutralisation est juste complète), sans doute par la suite de la basicité du milieu.

F. - INFLUENCE DU pH

Les courbes ont été établies, comme pour les potentiels électrocinétiques, à des concentrations de 10^{-4} g/g pour les acides gras, et à $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/g pour les réactifs complexes (fig. 30 et 31). Ceci est dû au fait que les récupérations dans les granulométries de l'ordre 0,2 à 0,08 mm sont comparables à ces deux concentrations.

Le pH a une influence prépondérante qui se traduit par des variations considérables du taux de récupération. Nous observons deux maximums, l'un dans les pH acides (entre 3 et 5), de faible importance, et l'autre, beaucoup plus accusé, dans les pH faiblement alcalins, correspondant aux solutions pures de réactifs dans l'eau distillée. Ce deuxième maximum est décalé suivant les réactifs ; on note, dans l'ordre des pH croissants :

Linoléate - Linoléate - Oléate de sodium ;

Huile A.J. - Néo-Fat - Cyanamid 765.

Ces décalages sont conformes aux équilibres ioniques des solutions diluées.

Ces variations brusques des taux de récupération en fonction du pH illustrent la délicatesse du réglage des circuits de flottation pour les minéraux "oxygénés".

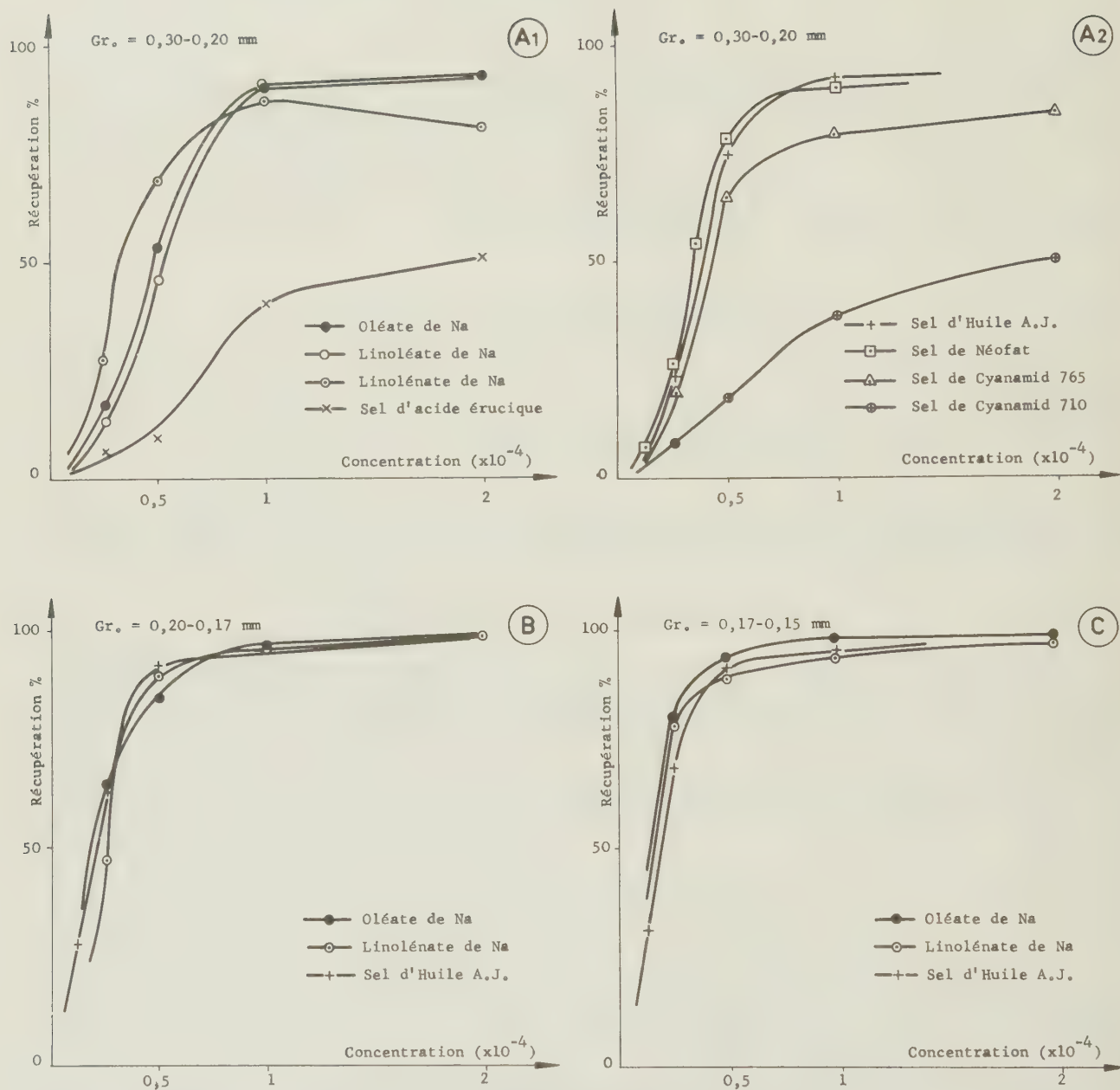


FIG. 26. - *Wolframite des Montmins*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en sels de sodium d'acides gras. Granulométries : 0,30 - 0,20 mm (A₁ et A₂) ; 0,20 - 0,17 mm (B) 0,17 - 0,15 mm (C).

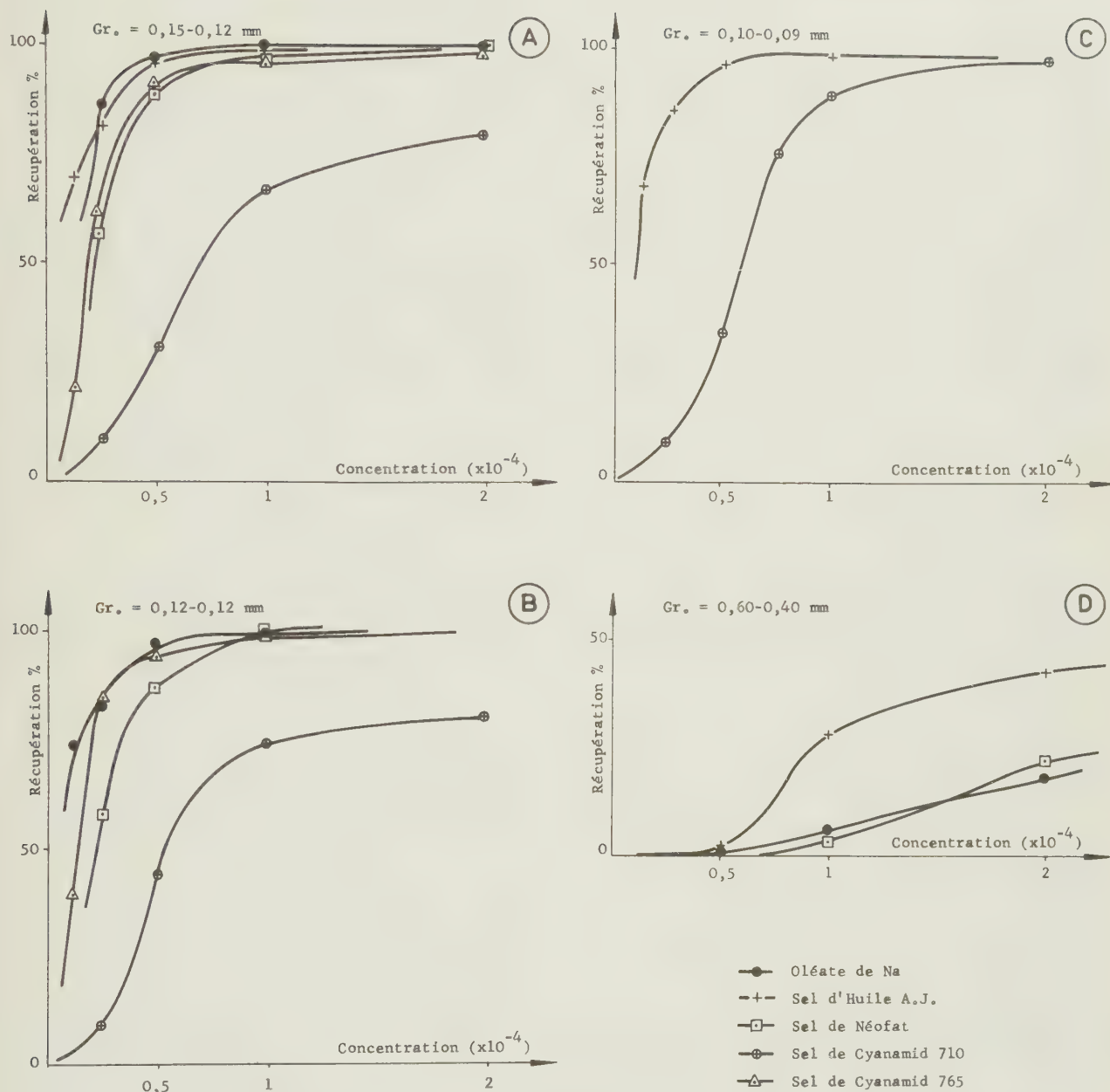


FIG. 27. - *Wolframite des Montmins*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en sels de sodium d'acides gras. Granulométries : 0,15 - 0,12 mm (A) ; 0,12 - 0,10 mm (B) ; 0,10 - 0,09 mm (C) ; 0,60 - 0,40 mm (D).

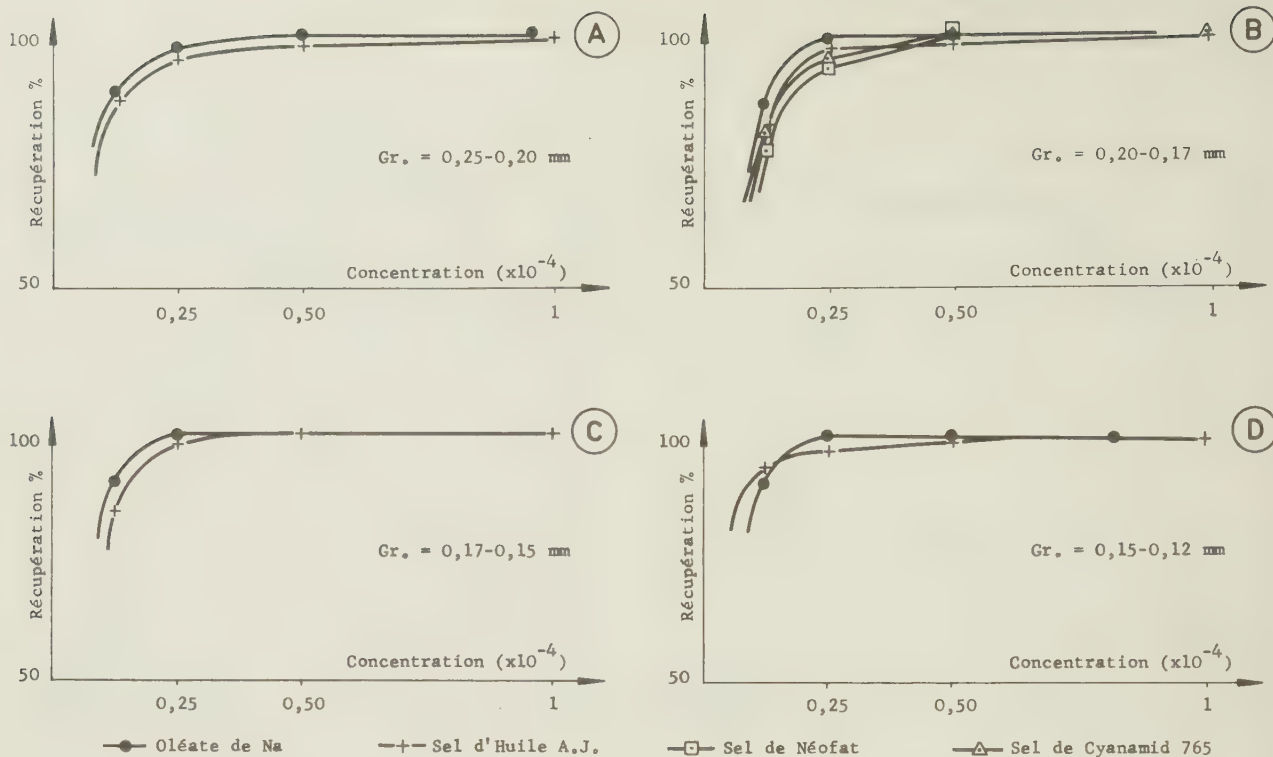


FIG. 28.- *Wolframite de Panasqueira*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en sels de sodium d'acides gras. Granulométries : 0,25 - 0,20 mm (A) ; 0,20 - 0,17 mm (B) ; 0,17 - 0,15 mm (C) ; 0,15 - 0,12 mm (D).

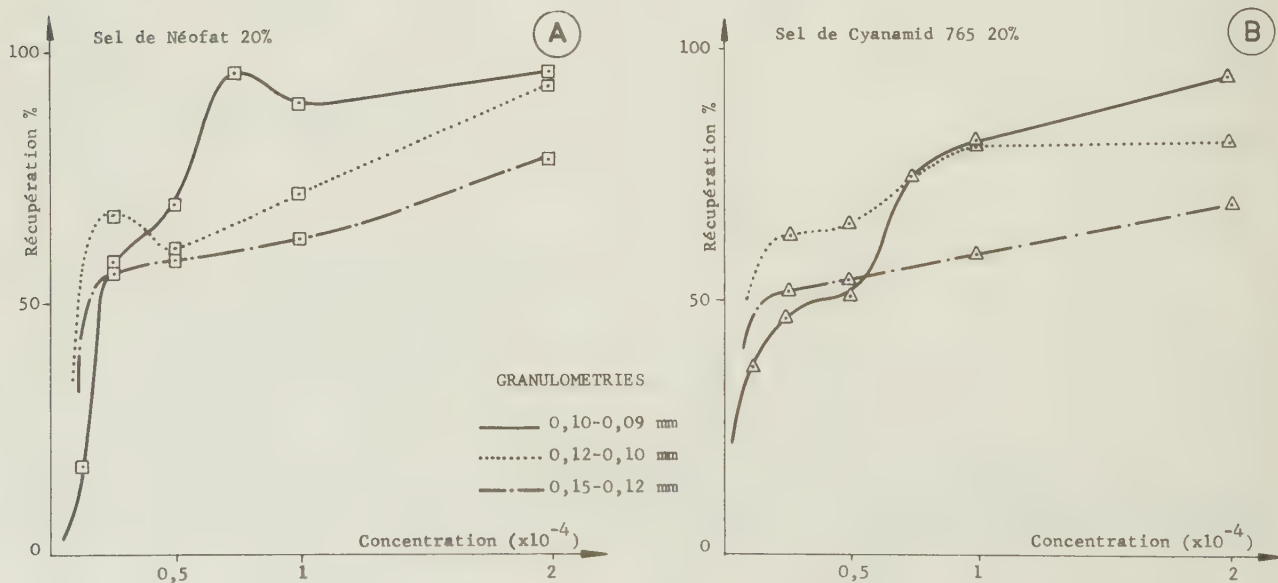


FIG. 29.- *Wolframite des Montmins*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en réactif salifié à 20 % en poids de soude. A - Sel de Néofat. B - Sel de Cyanamid 765.

G. - INFLUENCE DU RÉACTIF 4

Dans la série des acides gras, le linoléate de sodium semble le réactif le plus intéressant pour les pH voisins de 7. Le maximum, pour ce réactif, est relativement peu aigu ; le pH a donc une influence moins primordiale.

Dans la série des dérivés des acides gras, le Néo-Fat donne en général les récupérations les meilleures, mais les variations sont considérables en fonction du pH (pH = 7,1, récupération = 80 % ; pH = 6,5, récupération = 11 %). L'huile A.J., un peu moins efficace, voit son palier de récupération plus étalé. Le réactif Cyanamid 765 est voisin du Néo-Fat.

Les autres réactifs (C. 710, acide érucique, C. 800, stéarate, laurate) présentent des taux de récupération nettement plus faibles, et sont, de ce fait, moins intéressants.

Nous pouvons classer les réactifs par efficacité croissante : linoléate - oléate - linoléate ; huile A.J. - C. 765 - Néo-Fat.

La concordance avec les courbes obtenues dans les laboratoires de "Minerais et Métaux" par M. Brandela (1960), avec des granulométries de 0,2 à 0,08 mm, est excellente, compte tenu de la gamme granulométrique utilisée et du taux de neutralisation légèrement supérieur (fig. 32).

Les autres réactifs étudiés par M. Brandela présentent également des possibilités de récupération intéressantes, surtout le dodécylphosphate. Malheureusement, il est très difficile, industriellement de maintenir une pulpe de flottation à des pH très acides (fig. 32).

H. - INFLUENCE DES ACTIVANTS ET DES DÉPRIMANTS

L'étude de l'action du silicate de soude, à des taux silice/soude compris entre 1 et 3,3, montre que la wolframite est déprimée, contrairement à ce qui se passe dans le cas de la flottation de la scheelite (Sollenberger et Greewalt, 1958).

Les ions Mn^{++} et CrO_4^{--} n'ont pas l'influence bénéfique que certains auteurs avaient décelée. La récupération diminue, tout en observant une diminution de l'influence du pH. Les courbes sont moins aiguës.

En résumé, on peut dire que les acides gras, utilisés sous forme de mélange, peuvent donner dans l'industrie des résultats plus favorables qu'employés isolément.

I - WOLFRAMITE DE PANASQUEIRA

On observe un palier de taux de récupération élevée plus étendu que dans le cas de la wolframite des Montmins (fig. 33). Cependant, et contrairement à la tradition qui veut que la wolframite soit plus difficile à flotter, si elle est riche en fer, que celle riche en manganèse, le minerai du Portugal est plus riche en fer que le minerai français.

Des analyses spectrographiques ont montré que la teneur réelle des deux wolframites en fer était très voisine. On peut conclure que la wolframite des Montmins contient, outre le fer engagé dans le réseau, du fer, sans doute sous forme d'oxydes, qui serait extérieur au réseau, probablement dans les fissures des particules. Ces oxydes de fer seraient incomplètement éliminés par les lavages, et agiraient alors comme poisons de flottation. La wolframite portugaise, plus propre, ne serait plus partiellement déprimée et les récupérations observées seraient supérieures. D'autre part, la wolframite des Montmins est légèrement oxydée, ce qui provoque des distorsions de la maille cristalline.

On note toujours un deuxième maximum pour les pH acides.

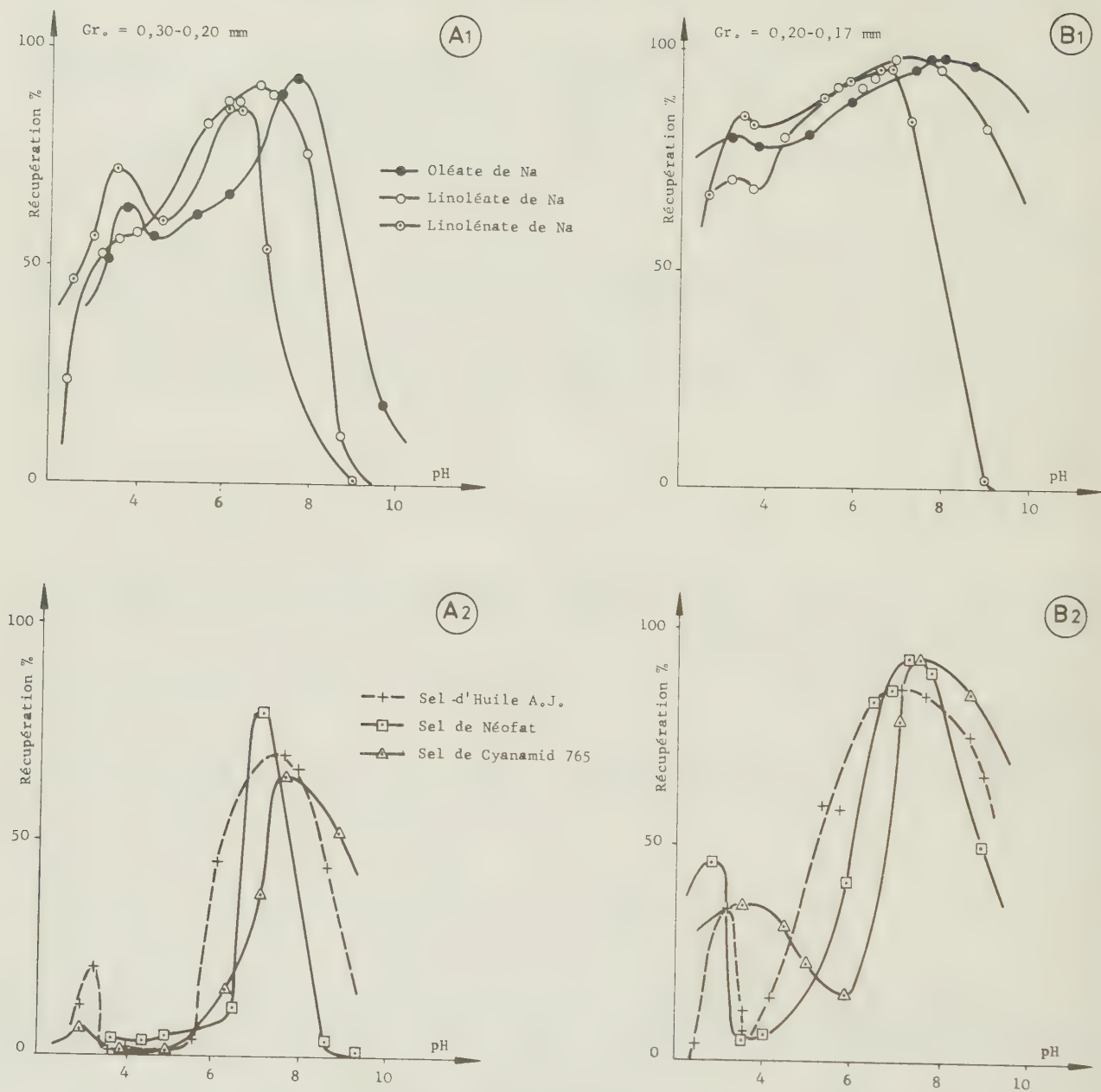
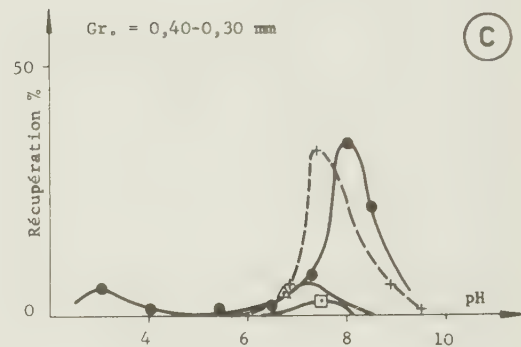
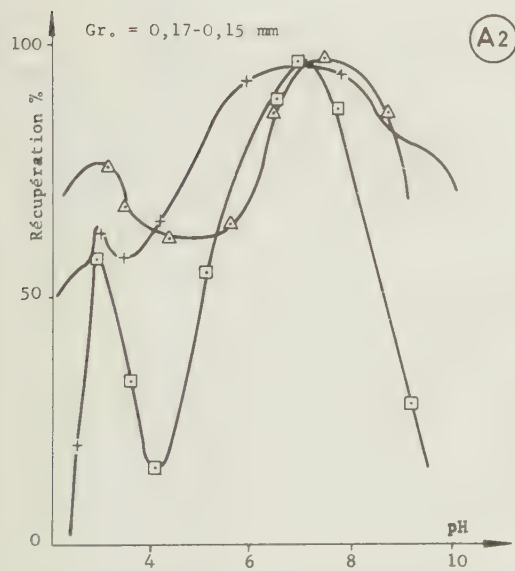
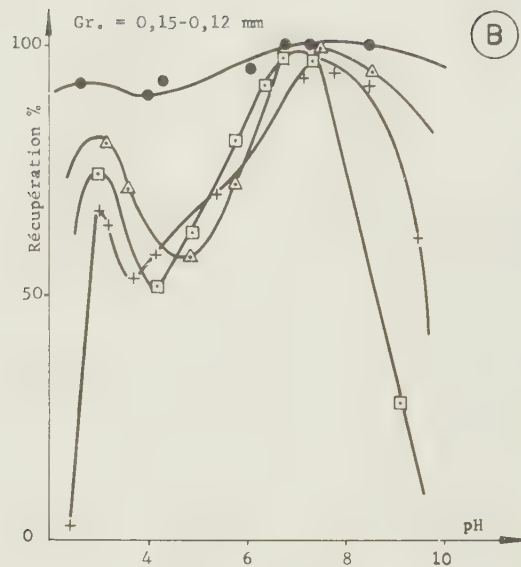
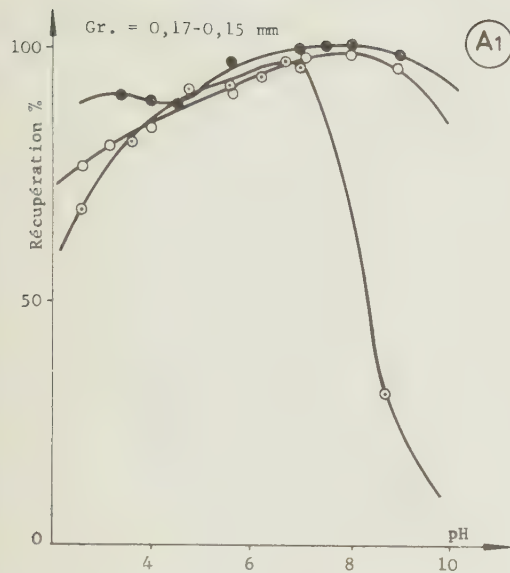


FIG. 30. - *Wolframite des Montmins*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction du pH des solutions de collecteur. Granulométries : 0,30 - 0,20 mm (A_1 et A_2) ; 0,20 - 0,17 mm (B_1 et B_2).



- Oléate de Na
- Linoléate de Na
- Linolénate de Na
- + Sel d'Huile A.J.
- Sel de Néofat
- △ Sel de Cyanamid 765

FIG. 31.- *Wolframite des Montmins*. - Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction du pH des solutions de collecteur. Granulométries : 0,17 - 0,15 mm (A₁ et A₂) ; 0,15 - 0,12 mm (B) ; 0,40 - 0,30 mm (C).

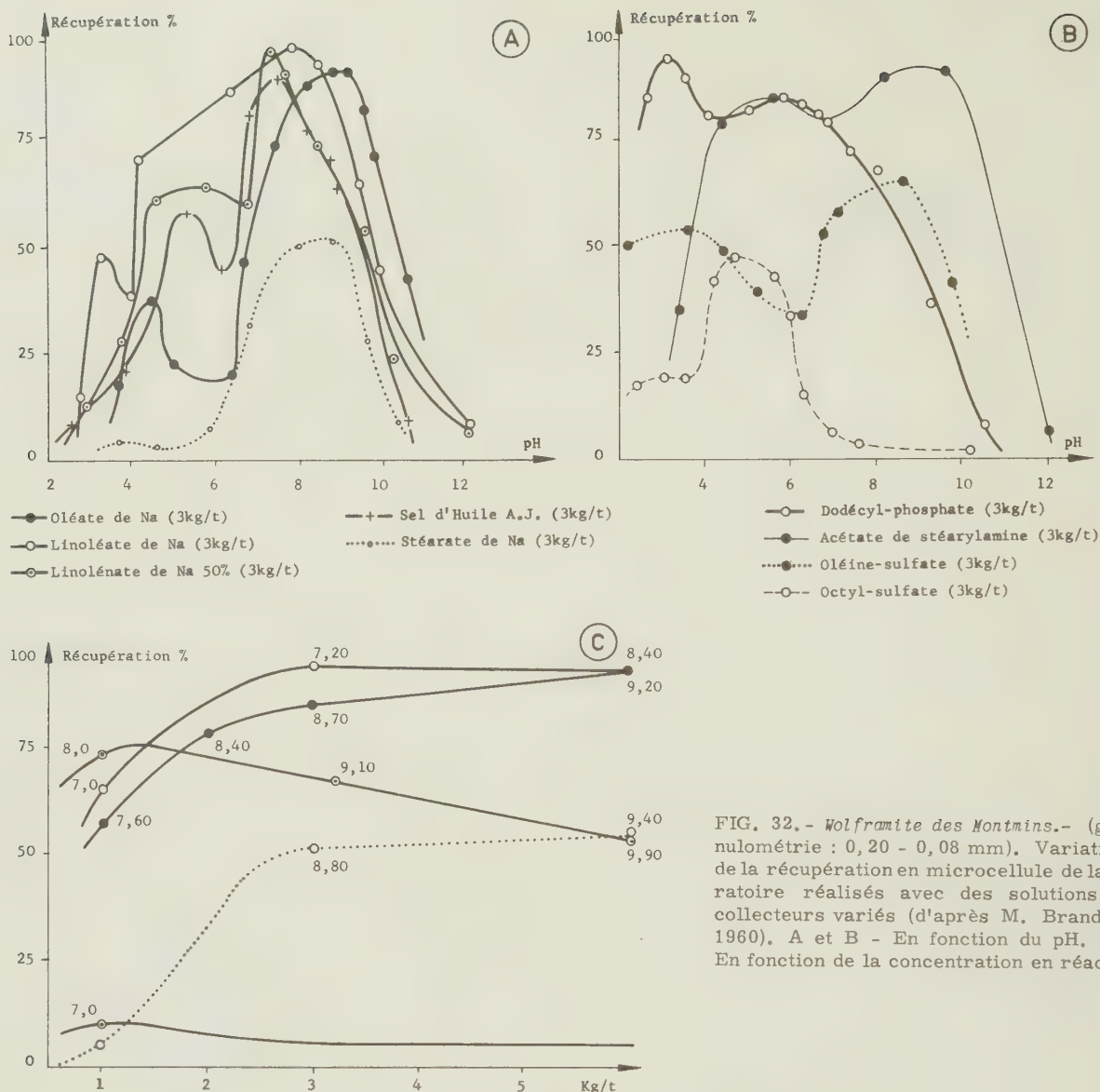


FIG. 32.- Wolframite des Montmins.- (granulométrie : 0,20 - 0,08 mm). Variations de la récupération en microcellule de laboratoire réalisés avec des solutions de collecteurs variés (d'après M. Brandela, 1960). A et B - En fonction du pH, C - En fonction de la concentration en réactif.

IV. - VITESSE DE SÉDIMENTATION

Le pH a toujours la même action prépondérante, tandis que l'influence de la granulométrie est normale (diminution de la vitesse pour des particules de plus en plus fines, fig. 34 à 36).

On peut essayer également de classer les solutions de collecteur en fonction de la diminution de la vitesse de chute par rapport à celle obtenue dans l'eau. Nous avons ainsi :

Néo-Fat > C. 765 > Huile A.J. :

Linoléate > Oléate > Linoléate.

Nous remarquons que cette hiérarchie est très voisine de celles établies dans les chapitres précédents.

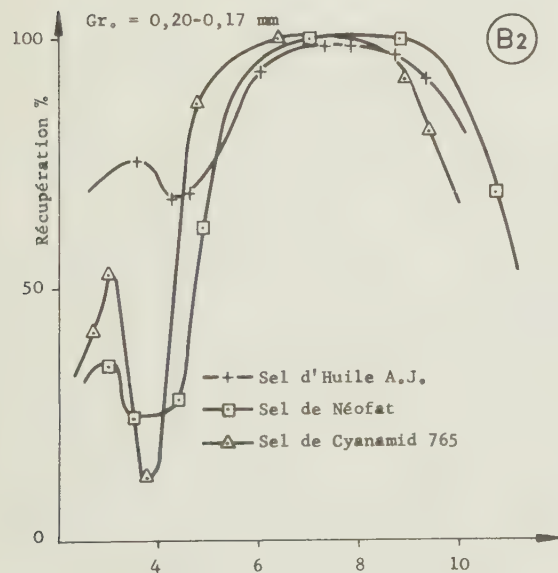
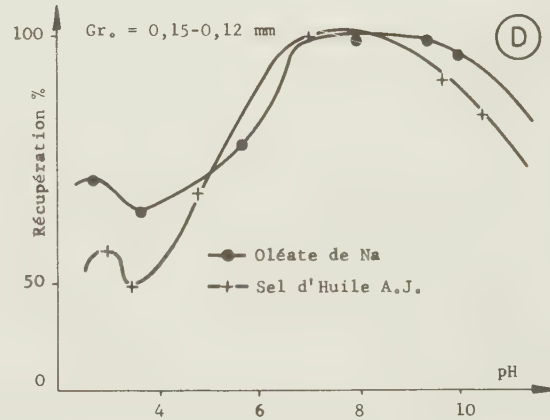
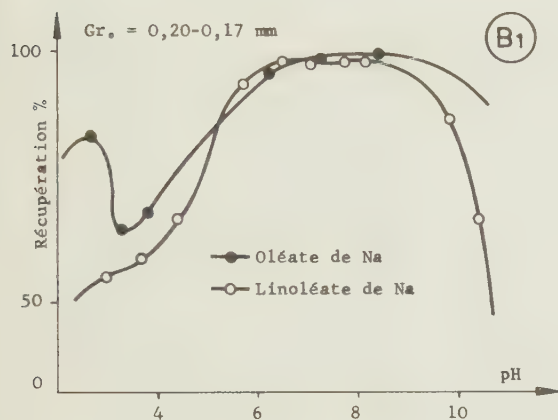
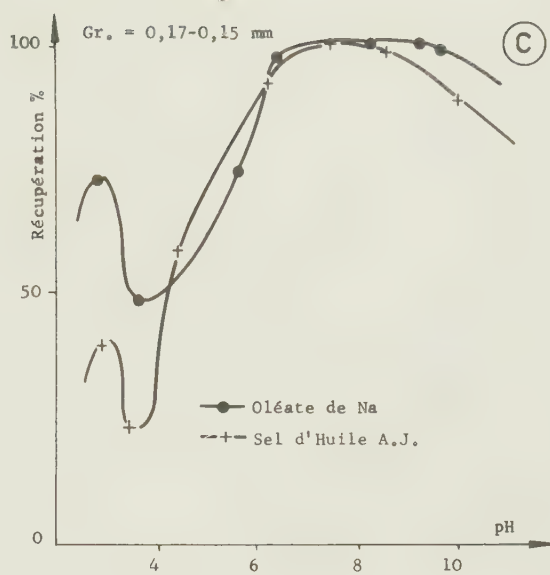
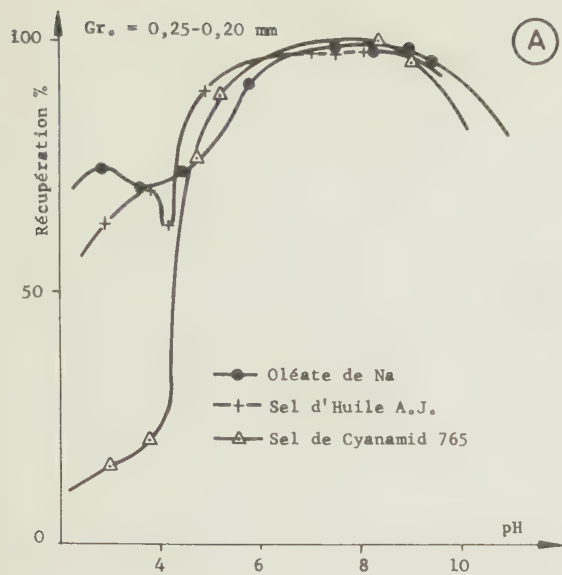


FIG. 33.- Wolframite de Panasqueira.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction du pH des solutions de collecteur. Granulométries : 0,25 - 0,20 mm (A) ; 0,20 - 0,17 mm (B₁ et B₂) ; 0,17 - 0,15 mm (C) ; 0,15 - 0,12 mm (D).

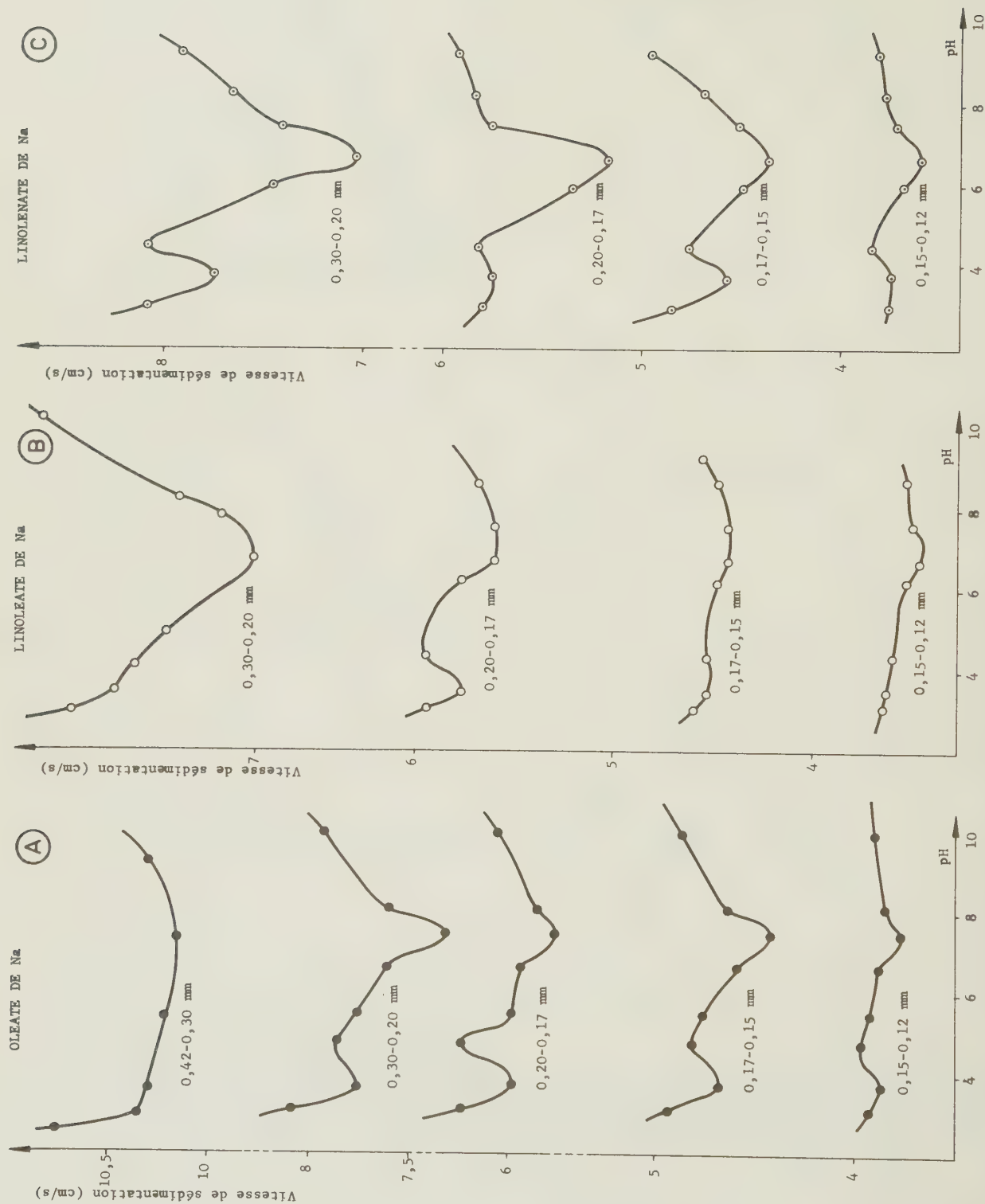


FIG. 34.- *Wolframite des Montmins*. - Variations de la vitesse de sédimentation en fonction du pH dans les solutions de collecteurs utilisées : A - Oléate de sodium ; B - Linoléate de sodium ; C - Linoléate de sodium.

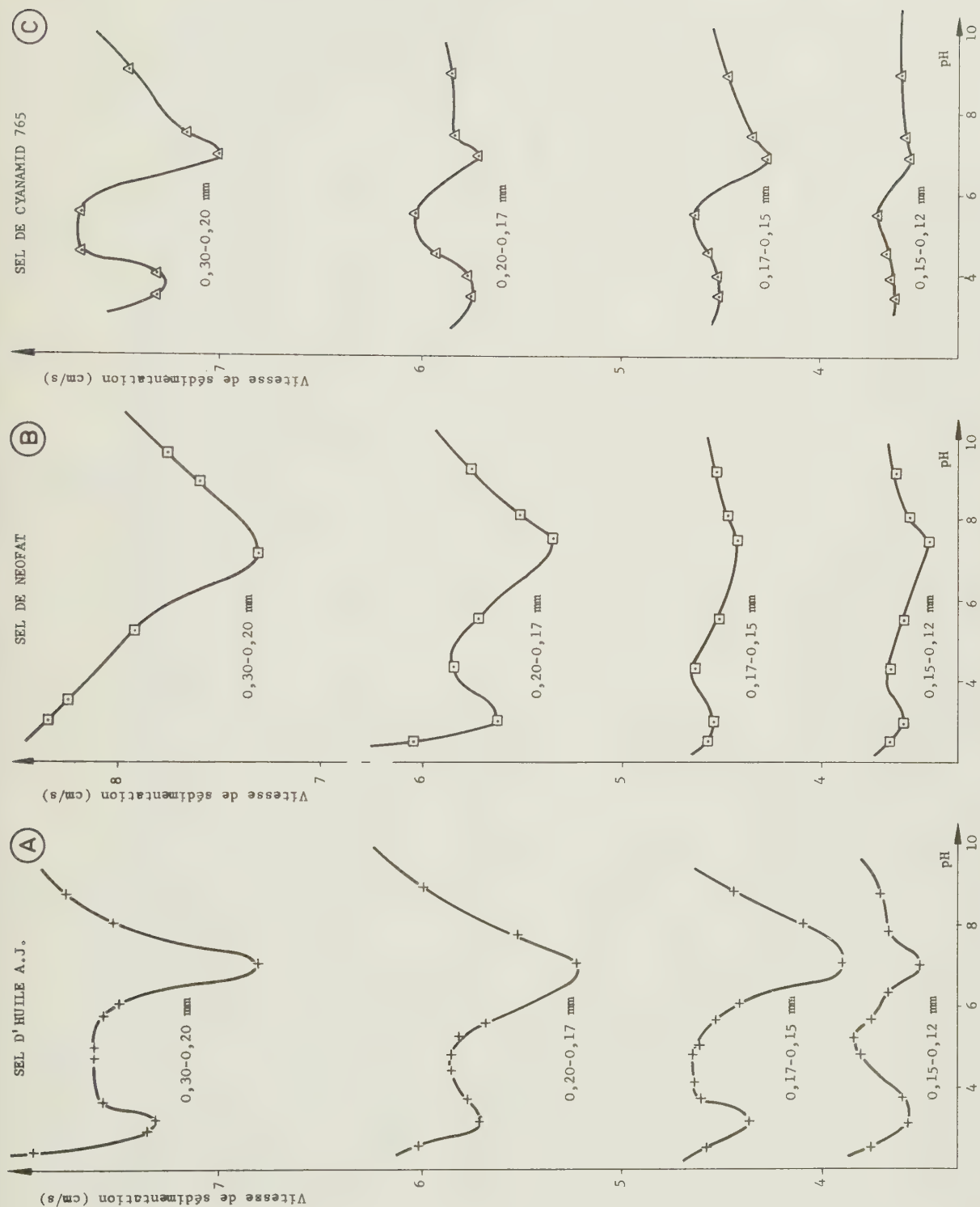


FIG. 35.- *Wolframite des Montmins*. - Variations de la vitesse de sédimentation en fonction du pH dans les solutions de collecteurs utilisées : A - Sel d'huile A.J. ; B - Sel de Néo-Fat ; C - Sel de Cyanamid 765.



FIG. 36. - *Wolframite de Panasqueira*. - Variations de la vitesse de sédimentation en fonction du pH dans les solutions de collecteurs utilisées : A - Oléate de sodium ; B - Sel d'huile A.J. ; C - Sel de Cyanamid 765 ; D - Sel de Néo-Fat.

Granulométrie	Coefficient de corrélation	Degrés de liberté (n)	t	Seuil d'erreur
OLEATE DE SODIUM				
0,40 - 0,30	$r_{12} = - 0,40$	11	- 1,43	< 0,2
	$r_{23} = + 0,77$	11		< 0,01
	$r_{31} = - 0,35$	11	- 1,22	< 0,3
	$r_{12,3} = - 0,20$			
	$r_{31,2} = - 0,07$			
	$r_{23,1} = + 0,74$			
0,30 - 0,20	$r_{12} = - 0,78$	13		< 0,01
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,78$	13		< 0,01
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,62$	13	- 3,4	< 0,01
0,15 - 0,12	$r_{12} = - 0,67$	13		< 0,01
LINOLEATE DE SODIUM				
0,30 - 0,20	$r_{12} = - 0,81$	11		< 0,01
	$r_{23} = + 0,46$	11	+ 1,72	< 0,2
	$r_{31} = + 0,11$	11		non significatif
	$r_{12,3} = - 0,997$			
	$r_{31,2} = + 0,93$			
	$r_{23,1} = + 0,94$			
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,53$	12	- 2,17	< 0,1
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,84$	12		< 0,01
LINOLENATE DE SODIUM				
0,30 - 0,20	Se rapporter au tableau XV			
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,60$	12	- 2,56	< 0,05
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,63$	12	- 2,78	< 0,02
SEL D'HUILE A.J.				
0,30 - 0,20	Se rapporter au tableau XIV			
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,56$	11	- 2,21	< 0,05
	$r_{23} = + 0,53$	11	+ 2,05	< 0,1
	$r_{31} = - 0,94$	11		< 0,01
	$r_{12,3} = - 0,21$			
	$r_{31,2} = - 0,91$			
	$r_{23,1} = + 0,02$			
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,39$	13	- 1,54	< 0,02
0,15 - 0,12	$r_{12} = - 0,37$	13	- 1,45	< 0,2
SEL DE NEO-FAT				
0,30 - 0,20	$r_{12} = - 0,65$	12	- 3,00	< 0,02
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,89$	12		< 0,01
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,83$	12		< 0,01
0,15 - 0,12	$r_{12} = - 0,90$	12		< 0,01
SEL DE C. 765				
0,30 - 0,20	$r_{12} = - 0,55$	11	- 2,18	< 0,01
0,20 - 0,17	$r_{12} = - 0,40$	11	- 1,47	< 0,2
0,17 - 0,15	$r_{12} = - 0,89$	11		< 0,01
0,15 - 0,12	$r_{12} = - 0,84$	11		< 0,01

TABLEAU XIII

Wolframite des Montmins.- Coefficients de corrélation entre la récupération (ζ_1), la vitesse de sédimentation (ζ_2) et le potentiel électrocinétique (ζ_3) en fonction du collecteur et de la granulométrie.

	Coefficients de corrélation	Degrés de liberté	t	Seuil d'erreur
CORRELATION DE	r_{12}	$n = 10$		$< 0,01$
	r_{13}	$n = 10$		$< 0,01$
	r_{14}	$n = 10$	$+ 1,28$	$< 0,3$
	r_{23}	$n = 10$	$+ 2,70$	$< 0,05$
DEUX SERIES	r_{24}	$n = 10$	$- 2,94$	$< 0,02$
	r_{34}	$n = 10$	$- 1,80$	$< 0,2$

Coefficients de corrélation partielle

CORRELATION DE	$r_{12,3}$	$= - 0,71$	$r_{13,4}$	$= - 0,79$
	$r_{31,2}$	$= - 0,63$	$r_{41,3}$	$= - 0,06$
	$r_{23,1}$	$= - 0,13$	$r_{43,1}$	$= - 0,35$
	$r_{12,4}$	$= - 0,86$	$r_{23,4}$	$= + 0,49$
TROIS SERIES	$r_{41,2}$	$= - 0,50$	$r_{43,2}$	$= - 0,09$
	$r_{24,1}$	$= - 0,73$	$r_{42,3}$	$= - 0,55$

Coefficients de corrélation partielle

CORRELATION DE	$r_{12,34}$	$= - 0,89$	$r_{12,43}$	$= - 0,89$
	$r_{13,24}$	$= - 0,83$	$r_{13,42}$	$= - 0,78$
	$r_{14,23}$	$= - 0,76$	$r_{14,32}$	$= - 0,72$
	$r_{23,41}$	$= - 0,60$	$r_{23,14}$	$= - 0,60$
QUATRE SERIES	$r_{24,31}$	$= - 0,83$	$r_{24,13}$	$= - 0,84$
	$r_{34,21}$	$= - 0,65$	$r_{34,12}$	$= - 0,60$

Coefficients de Gore

$$B_1 = + 0,78 \quad B_2 = - 0,51 \quad B_3 = - 0,42 \quad R = + 0,96$$

TABLEAU XIV

Wolframite des Montmins (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm). Coefficients de corrélation entre la récupération ($_1$), la vitesse de sédimentation ($_2$), le potentiel électrocinétique ($_3$) et l'angle de contact ($_4$), le collecteur étant un sel de sodium d'huile A. J.

	Coefficients de corrélation	Degrés de liberté	t	Seuil d'erreur
CORRELATION DE	r_{12}	$n = 11$	$- 0,576$	$< 0,6$
	r_{13}	$n = 11$	$+ 1,44$	$< 0,2$
	r_{14}	$n = 11$	$+ 0,456$	$< 0,65$
	r_{23}	$n = 11$		$< 0,01$
DEUX SERIES	r_{24}	$n = 11$		$< 0,01$
	r_{34}	$n = 11$	$- 2,31$	$< 0,05$

Coefficients de corrélation partielle

CORRELATION DE	$r_{12,3}$	$= - 0,86$	$r_{13,4}$	$= + 0,62$
	$r_{31,2}$	$= + 0,88$	$r_{41,3}$	$= + 0,51$
	$r_{23,1}$	$= + 0,94$	$r_{43,1}$	$= - 0,70$
	$r_{12,4}$	$= - 0,11$	$r_{23,4}$	$= + 0,64$
TROIS SERIES	$r_{41,2}$	$= + 0,002$	$r_{43,2}$	$= + 0,03$
	$r_{24,1}$	$= - 0,76$	$r_{42,3}$	$= - 0,61$

Coefficients de corrélation partielle

CORRELATION DE	$r_{12,34}$	$= - 0,84$	$r_{12,43}$	$= - 0,65$
	$r_{13,24}$	$= + 0,90$	$r_{13,42}$	$= + 0,88$
	$r_{14,23}$	$= - 0,04$	$r_{14,23}$	$= - 0,05$
	$r_{23,41}$	$= + 0,88$	$r_{23,14}$	$= + 0,91$
QUATRE SERIES	$r_{24,31}$	$= - 0,40$	$r_{24,13}$	$= - 0,40$
	$r_{34,21}$	$= + 0,05$	$r_{34,12}$	$= + 0,05$

Coefficients de Gore

$$B_1 = - 1,23 \quad B_2 = + 1,35 \quad B_3 = - 0,03 \quad R = + 0,60$$

TABLEAU XV

Wolframite des Montmins (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm). Coefficients de corrélation entre la récupération ($_1$), la vitesse de sédimentation ($_2$), le potentiel électrocinétique ($_3$) et l'angle de contact ($_4$), le collecteur étant du linoléate de sodium.

Granulométrie	Coefficient de corrélation	Degrés de liberté (n)	t	Seuil d'erreur
OLEATE DE SODIUM				
0,25 - 0,20 mm	$r_{12} = - 0,96$	12		< 0,01
	$r_{23} = + 0,82$	12		< 0,01
	$r_{31} = - 0,86$	12		< 0,01
	$r_{12,3} = - 0,87$			
	$r_{31,2} = - 0,56$			
	$r_{23,1} = - 0,15$			
0,20 - 0,17 mm	$r_{12} = - 0,82$	12		< 0,01
	$r_{23} = + 0,83$	12		< 0,01
	$r_{31} = - 0,86$	12		< 0,01
	$r_{12,3} = - 0,40$			
	$r_{31,2} = - 0,55$			
	$r_{23,1} = + 0,42$			
0,17 - 0,15 mm	$r_{12} = - 0,60$	13	- 2,71	< 0,02
0,15 - 0,12 mm	$r_{12} = - 0,73$	13		< 0,01
LINOLEATE DE SODIUM				
0,20 - 0,17 mm	$r_{31} = - 0,82$	13		< 0,01
SEL D'HUILE A.J.				
0,25 - 0,20 mm	$r_{12} = - 0,73$	12		< 0,01
	$r_{23} = - 0,63$	12	- 2,78	< 0,02
	$r_{31} = - 0,78$	12		< 0,01
	$r_{12,3} = - 0,50$			
	$r_{31,2} = - 0,61$			
	$r_{23,1} = + 0,13$			
0,20 - 0,17 mm	$r_{12} = - 0,93$	13		< 0,01
0,17 - 0,15 mm	$r_{12} = - 0,66$	13		< 0,01
0,15 - 0,12 mm	$r_{12} = - 0,89$	13		< 0,01
SEL DE NEO-FAT				
0,25 - 0,20 mm	$r_{12} = - 0,53$	12	- 2,19	< 0,05
0,20 - 0,17 mm	$r_{12} = - 0,68$	12	- 3,21	< 0,01
	$r_{23} = + 0,65$	12	+ 3,00	< 0,02
	$r_{31} = - 0,95$	12		< 0,01
	$r_{12,3} = - 0,25$			
	$r_{31,2} = - 0,91$			
	$r_{23,1} = + 0,03$			
SEL DE C. 765				
0,20 - 0,17 mm	$r_{12} = - 0,89$	13		< 0,01
	$r_{23} = + 0,60$	13	+ 2,71	< 0,02
	$r_{31} = - 0,59$	13	- 2,62	0,02
	$r_{12,3} = - 0,83$			
	$r_{31,2} = - 0,15$			
	$r_{23,1} = + 0,21$			

TABLEAU XVI

Wolframite de Panasqueira.— Coefficients de corrélation entre la récupération ($_1$), la vitesse de sédimentation ($_2$) et le potentiel électrocinétique ($_3$) en fonction du collecteur et de la granulométrie.

WOLFRAMITE DES MONTMINS

Gr. = 0,30-0,20 mm - Sel d'Huile A.J.

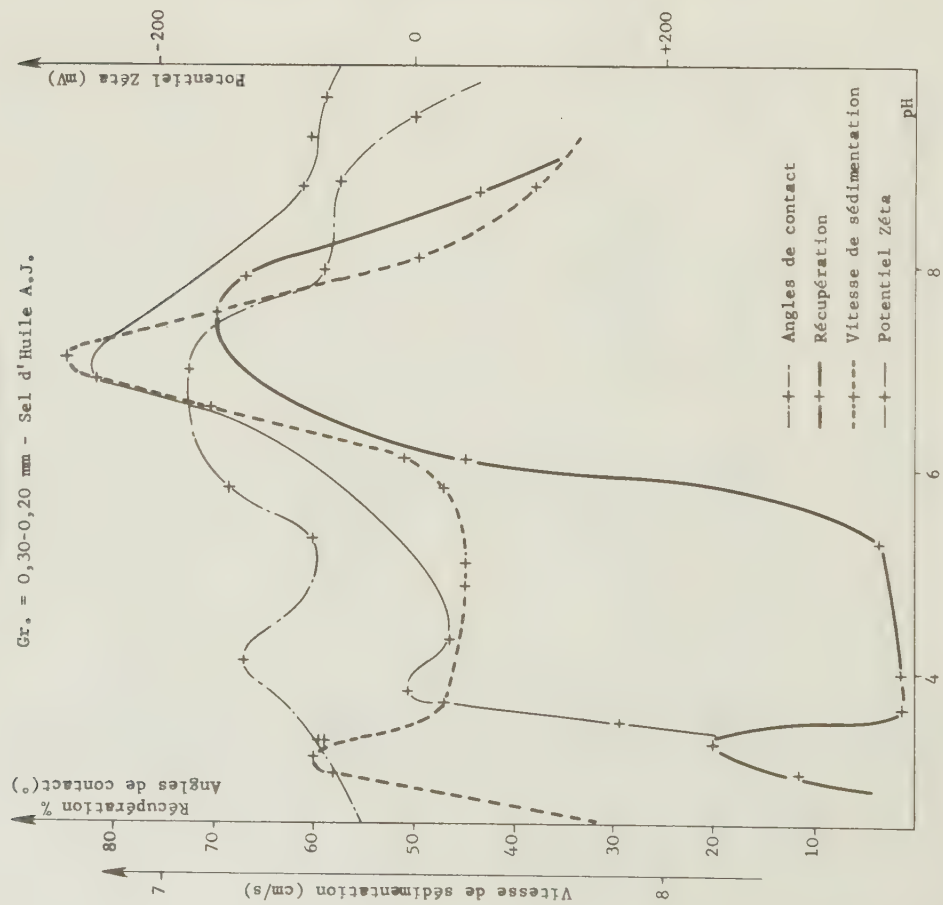


FIG. 37. - Wolframite des Montmins. - (granulométrie: 0,30 - 0,20 mm). - Corré-
lations entre les valeurs des angles de contact, des récupérations, des po-
tentiels électrocinétiques et des vitesses de sédimentation dans une solution
de sel d'huile A.J.

WOLFRAMITE DES MONTMINS

Gr. = 0,30-0,20 mm - Linoléate de Na

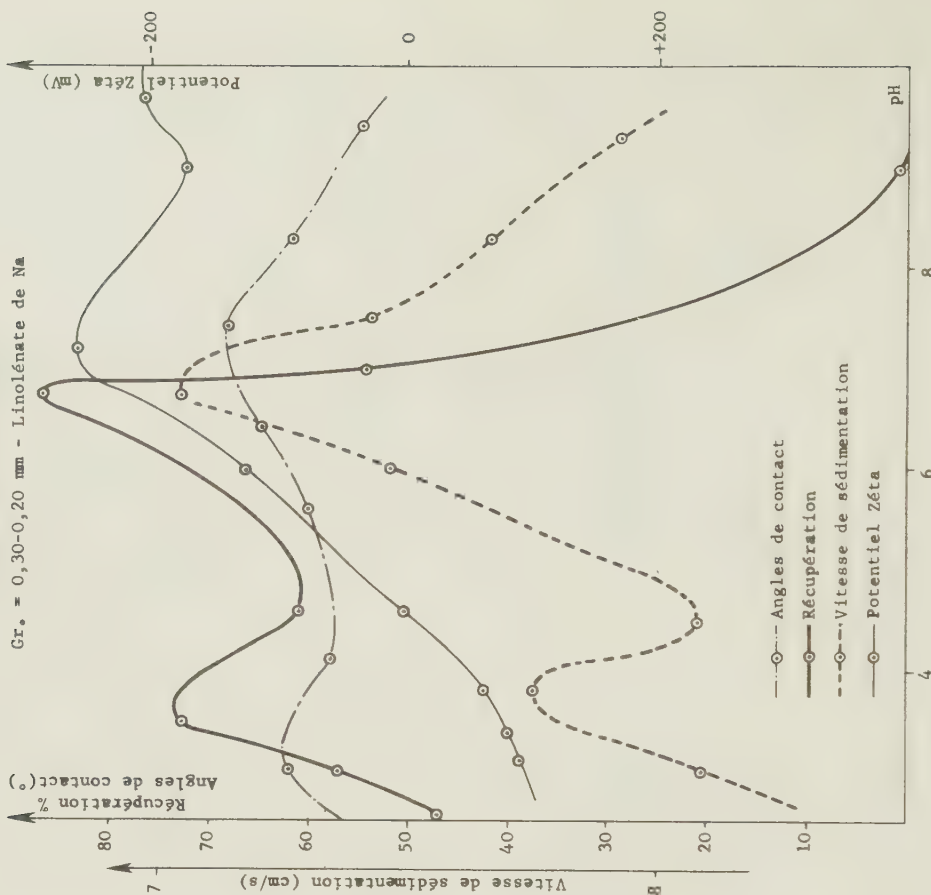


FIG. 38. - Wolframite des Montmins. - (granulométrie: 0,30 - 0,20 mm). - Corré-
lations entre les valeurs des angles de contact, des récupérations, des po-
tentiels électrocinétiques et des vitesses de sédimentation dans une solution
de linoléate de sodium.

V. - CORRÉLATIONS

Les séries de résultats sont établies en prenant les valeurs des variables de demi-unité pH, en demi-unité pH, entre les pH 3 et 10, ce qui nous donne des séries de 15 nombres en général.

Les corrélations sont positives entre : - angle de contact et récupération ; potentiel zéta et vitesse de sédimentation. Elles sont négatives entre : récupération et potentiel zéta ; récupération et vitesse de sédimentation (tabl. XIII et XVI) ; angle de contact et vitesse de sédimentation ; angle de contact et potentiel zéta.

Les corrélations partielles, étendues à trois séries de résultats, sont plus confuses (tabl. XIII et XVI).

- La corrélation entre la vitesse de sédimentation et la récupération, à potentiel zéta "constant", est négative.

- La corrélation entre le potentiel zéta et la vitesse de sédimentation, à récupération "constante" est faiblement positive ou faiblement négative.

- La corrélation entre la récupération et le potentiel zéta, à vitesse de sédimentation "constante" est négative en général, sauf dans deux cas où elle est positive.

Les corrélations partielles, étendues à quatre séries de résultats, nous donnent (tabl. XIV et XV) :

- *Wolframite des Montmins et sel d'huile A.J.* - Tous les coefficients de corrélation partielle sont négatifs. Ceci provient du fait que, lorsque l'on étudie la liaison qui existe entre deux facteurs (récupération et angle de contact par exemple), les deux autres facteurs (vitesse de sédimentation et potentiel zéta) peuvent difficilement être considérés comme fixes. D'autre part, les coefficients de corrélation positifs sont petits par rapport aux termes négatifs, et, dans les calculs donnant les valeurs des coefficients de corrélation partielle, les termes négatifs l'emportent.

- *Wolframite des Montmins et linoléate de sodium.* - Les résultats sont perturbés par l'inversion du signe (positif dans ce cas) du coefficient de corrélation entre récupération et potentiel zéta.

Le test avec les coefficients de corrélation multiple, employés par W.L. Gore, est plus proche de la réalité. Les valeurs de ces coefficients de corrélation ($R = 0,96$ et $R = 0,60$ respectivement) nous montrent que les quatre variables sont bien liées. La hiérarchie entre l'huile A.J., qui donne des résultats très homogènes (fig. 37), et le linoléate (fig. 38) est très bien respectée.

QUATRIÈME PARTIE

Interprétations Conclusions générales

I. - PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DES SOLUTIONS DILUÉES ⁽¹⁾

Les propriétés ioniques et moléculaires, qui interviennent dans l'utilisation des réactifs étudiés, sont liées aux équilibres résultant de la présence d'acides et de bases en solution.

Par exemple, une adjonction de soude, base forte, à de l'acide oléique, acide faible, permet d'utiliser la relation, valable dans ce cas, pour essayer de déterminer une valeur approchée de la constante d'acidité de l'acide oléique :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pk}_a - \log c)$$

où k_a est la constante d'acidité et c la concentration molaire. J.P. Wolff (1948) a montré que le fait de calculer la constante d'acidité en partant de solutions alcooliques, et non de solutions aqueuses, était valable dans le cas d'acides gras insolubles.

Avec une solution alcoolique N/100, le pH est de 4,7. D'où :

$$\frac{1}{2} \text{pk}_a = -\frac{1}{2} \log k_a = 3,7 \quad k_a = 0,4 \cdot 10^{-7}$$

Les valeurs trouvées par J.P. Wolff étaient de $0,6 \cdot 10^{-7}$ à 25°C, donc très voisines (en tenant compte que les acides oléiques respectivement utilisés étaient de puretés différentes).

L'oléate de sodium est un sel d'acide faible et de base forte : la dissolution dans l'eau crée l'hydrolyse d'une fraction du sel. La constante d'hydrolyse k_h est obtenue par la relation :

$$k_h = \frac{k_{H_2O}}{k_a} = \frac{10^{-14}}{0,4 \cdot 10^{-7}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Avec c représentant la concentration molaire du sel, le degré d'hydrolyse β est égal à :

$$\beta = \sqrt{\frac{k_h}{c}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-7}}{3,3 \cdot 10^{-4}}} = 2,7 \%$$

D.J. Connor, dans son étude sur les propriétés électrocinétiques et les réactions de surface de la scheelite, affirme que l'oléate de sodium est complètement dissocié aux concentrations faibles (10^{-5} équivalent par litre). Nous avons, ici, une concentration de $3,3 \cdot 10^{-4}$ équivalent par litre. Compte tenu de ce que la neutralisation n'est que partielle (on n'ajoute que 70 % de la soude nécessaire à une réaction totale), on peut dire que la dissociation de la partie salifiée est complète. On fixera donc le coefficient de dissociation α égal à 0,7.

(1) Audubert, 1938 ; Britton, 1932 ; Emschwiller, 1951 ; Pascal, 1952 ; Wolff, 1948.

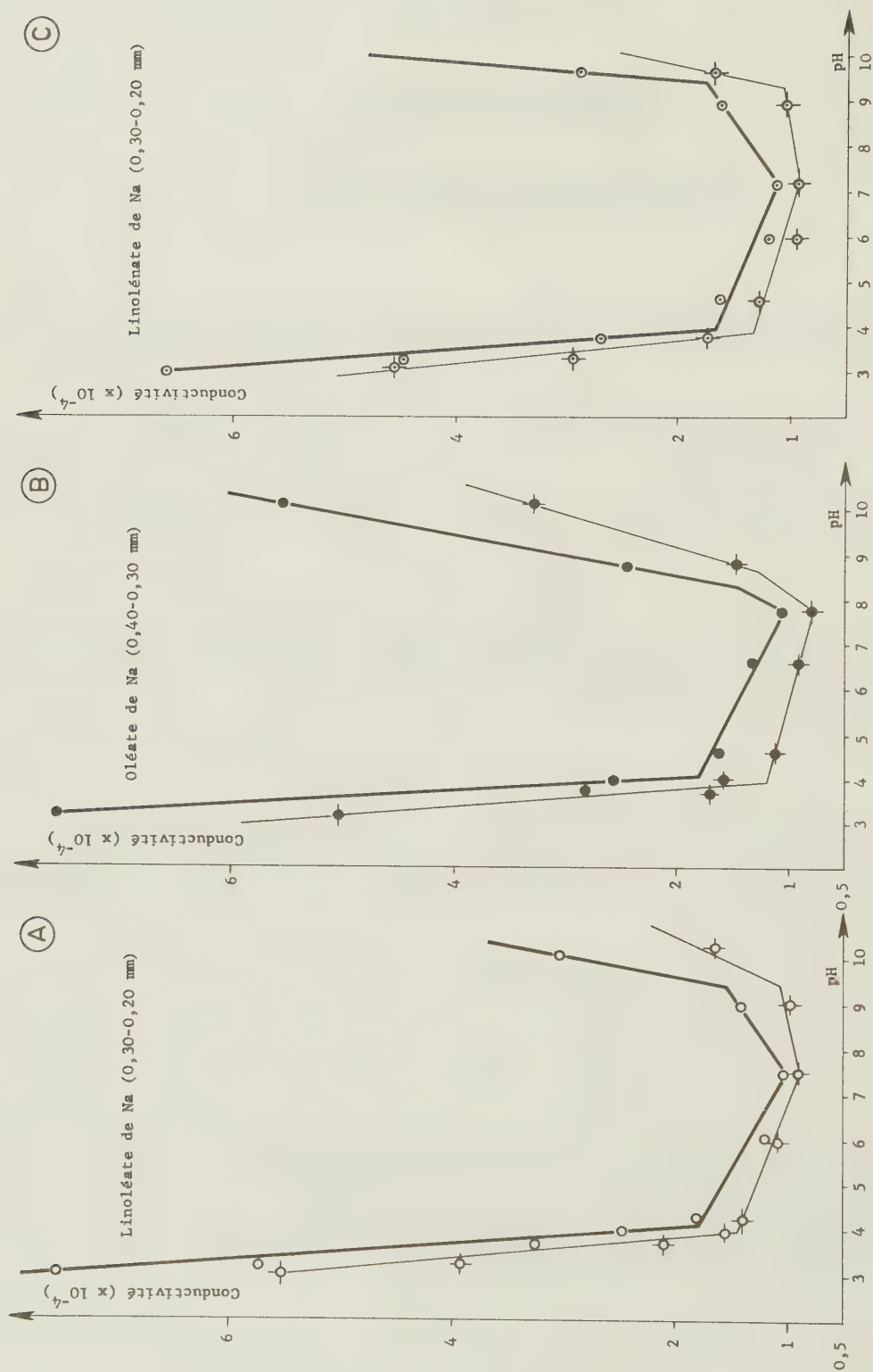


FIG. 39. - *Volframate des Montmins*. - Variations de la conductivité en fonction du pH au cours des mesures de potentiel électrocinétique
 A - Bouchon de granulométrie 0,30 - 0,20 mm traversé par du linoléate de sodium.
 B - Bouchon de granulométrie 0,40 - 0,30 mm traversé par de l'oléate de sodium.
 C - Bouchon de granulométrie 0,30 - 0,20 mm traversé par du linoléate de sodium.

D'après la loi de dilution d'Ostwald, on peut écrire :

$$\frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} = k_s \text{ d'où } k_s = 5,39 \cdot 10^{-4}$$

On peut résumer, pour les trois acides gras, les constantes estimées par le tableau XVII.

	Acide oléique et son sel	Acide linoléique et son sel	Acide linolénique et son sel
k_a	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$0,63 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
k_h	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
β	2,7 %	2 %	0,87 %
k_s	$5,39 \cdot 10^{-7}$	> oléique*	> linoléique*

* Ceci provient du fait que, la masse moléculaire décroissant, pour un même rapport en poids de soude, la saponification voit son taux devenir légèrement supérieur.

TABLEAU XVII

Constantes électrochimiques des acides oléique, linoléique et linolénique.

On constate que l'insaturation croissante de l'acide gras augmente la force de l'acide. L'hydrolyse varie, de ce fait, en sens inverse(1).

Les réactifs complexes, comme l'huile A.J., le Néo-Fat, et le Cyanamid 765, auront des propriétés intermédiaires, car ils sont composés en grande partie d'un mélange de ces trois acides gras.

Si nous considérons la courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte, nous constatons que la neutralisation commence à pH = 4, pour n'être complète qu'à pH = 10, dans le cas de solutions décimolaires.

La salification de l'acide gras nous permet d'obtenir une solution de sel de sodium dont nous allons essayer de comprendre le comportement en fonction du pH. Ceci sera possible en considérant les variations de la conductivité en fonction du pH.

Si nous ajoutons de la soude décimolaire dans la solution de sel de sodium, nous avons une augmentation d'abord modérée de la conductivité puis, au-delà des pH 8,5 à 9,5 selon les cas, une augmentation rapide (fig. 39). La réaction suivie par la conductimétrie représente le fin de la neutralisation de l'acide faible aH par la base forte BOH. La réaction est :



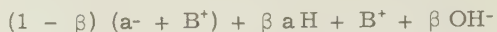
si α_a est la constante de dissociation de l'acide faible. Nous avons initialement 2 α_a ions. Le dosage conduit à mesurer a^- et B^+ : un des ions initiaux était un proton très mobile. La saturation sera donc suivie d'une baisse de conductivité si α_a est grand. Or, dans notre cas, α_a est petit, car l'acide est très faible. La conductivité initiale est faible, et le réactif produisant un sel en fait apparaître aussitôt les ions. La conductivité verra sa valeur augmenter immédiatement, mais lentement.

La saturation obtenue, les ions B^+ et surtout OH^- , font croître très vite la conductivité. Si l'acide est très faible, la cassure, indiquant la neutralisation complète, peut être très difficile à localiser avec précision. C'est le cas de l'acide oléique. La rupture de pente est plus nette pour les acides linoléique et linolénique, qui sont plus "forts". Sur les courbes de la fig. 39, nous remarquons la fin de la saturation à un pH voisin de 9.

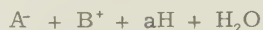
(1) Ce fait est en contradiction avec les constatations de J.P. Wolff qui a trouvé que les acides gras sont de même force, qu'ils soient saturés ou non, sitôt qu'ils ont une chaîne de plus de 6 atomes de carbone. Les différences trouvées sur les trois acides semblent bien supérieures aux erreurs de manipulation et de lecture.

Dans le cas de pH acides, par adjonction d'acide chlorhydrique décinormal, nous réalisons un dosage conductimétrique par déplacement. L'acide fort déplace le sel d'acide faible base forte.

Si le sel est hydrolysé dans la fraction β , nous pouvons écrire :



Si nous ajoutons A^- et H^+ , nous aurons, à l'équivalence :



Le nombre des ions passe de $2(1-\beta) + \beta = 2-\beta$ à 2, soit un gain de β , quantité faible pour les acides gras. La conductivité augmente donc lentement. Dès que les ions A^- et H^+ sont en excès, la courbe s'élève très vite, provoquant une nouvelle rupture de pente. Cette cassure s'observe, dans les courbes, pour un pH voisin de 4.

Le début de la neutralisation se fait donc à des pH variables selon la constante d'acidité : pour un pH voisin de 4,3 pour l'acide oléique, et de plus en plus bas pour les acides linoléique et linolénique, qui sont plus "forts" (pH vers 4 et 3,8). En faisant alors rétrograder la neutralisation, les courbes relatives à ces acides doivent se trouver décalées dans cet ordre, au niveau du pH = 4, pour une valeur donnée du phénomène étudié, et, en particulier, du potentiel électrocinétique, où comme nous le verrons dans l'étude des phénomènes de surface, l'influence des ions $R-COO^-$ est primordiale. L'ordre théorique est respecté, aux erreurs d'expérience près (courbes des figures 24 et 25, par exemple).

Le degré d'hydrolyse est, nous l'avons vu, d'autant plus important que l'acide est plus faible. Les acides gras, par force croissante, sont classés ainsi : acides stéarique, oléique, linoléique, et linolénique. De ce fait, la basicité des solutions d'oléate de sodium sera supérieure à celle du linoléate, elle-même supérieure à celle du linolénate. C'est ce que nous voyons dans les courbes de la figure 17 (angles de contact).

Les courbes obtenues avec le Néo-Fat, qui se place entre les courbes de l'acide oléique et de l'acide linoléique, et l'huile AJ, qui se place entre les courbes de l'acide linoléique et de l'acide linolénique, permettent de dire que les composants principaux de ces réactifs sont, pour le Néo-Fat, des acides oléique et linoléique, et, pour l'huile A.J., des acides linoléique et linolénique.

Dans les courbes de récupération en fonction du pH, nous avons observé un décalage progressif des maximums : l'origine de ce décalage est dû également à la basicité croissante des solutions de sels d'acides gras, du linolénate au stéarate de sodium (fig. 30 à 32).

II. - MODIFICATIONS DES INTERFACES

A. - EAU DISTILLÉE - WOLFRAMITE

Trois possibilités, selon D.J. O'Connor (1957), peuvent expliquer la négativité du potentiel zéta dans les pH voisins de 7 :

- Adsorption préférentielle des ions OH^- ou OH^+ des solutions saturées en $WO_4(Fe, Mn)$;
- Adsorption préférentielle des ions WO_4^- ou Fe^{++} , Mn^{++} , de la solution saturée en $WO_4(Fe, Mn)$;
- Libération préférentielle des ions Fe^{++} , Mn^{++} ou WO_4^- du réseau de $WO_4(Fe, Mn)$ dans la solution.

Pour la wolframite des Montmins, nous avons une diminution constante du potentiel zéta, qui, de très positif en pH très acide, devient très négatif en pH très basique. L'action des ions OH^- et H^+ semble donc prépondérante.

Cependant, entre les pH 5 et 9, la pente de la courbe est moins importante : nous sommes de part et d'autre du point d'inflexion. Les deux autres facteurs doivent intervenir.

La mise en solution, dans l'eau distillée, de wolframite des Montmins montre que, pour un pH de 8, avec un échantillon de 1 gramme, il y a libération, à l'état soluble, de 1,6 mg de fer, de 0,4 de manganèse, et de 0,15 mg de tungstène (essais "Minerais et Métaux"). Nous voyons que la libération des ions positifs du réseau est supérieure à celle des ions négatifs (WO_4^-). Ceci, nous montrerait que la surface de la wolframite, par perte d'ions positifs, deviendrait négative au pH neutre. Le signe du potentiel zéta au pH = 7 serait ainsi dû à la négativité de la surface de la wolframite.

La courbe du pH de la surface minérale en fonction du pH de la solution, permet de suivre ce phénomène (fig. 40).

Aux pH très acides de la solution, les ions H^+ , dont l'action est alors dominante, sont fixés sur la surface ; dans la couche diffuse, il y a excès d'ions OH^- qui donnent alors un pH de surface

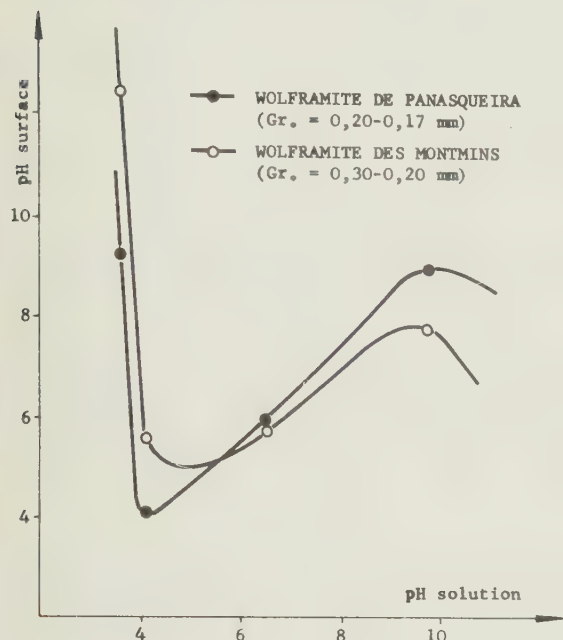


FIG. 40.- Variations du pH de surface des particules de wolframite en fonction du pH de la solution de collecteur.

basique. Puis à partir d'un pH de 5, l'action des ions H^+ diminue au profit du phénomène de libération des ions positifs (ainsi au pH = 2, les mises en solution ne sont que de 0,1 mg de fer, 0,02 mg de manganèse et 0,15 mg de tungstène). Le pH de surface est presque identique à celui de la solution : il suit l'augmentation du pH de la solution jusque pH = 9. A ce niveau, les ions OH^- ont une action prépondérante et se fixent sur la surface de la wolframite, laissant les ions H^+ en excès dans la couche diffuse, entraînant, par là, une chute du pH de surface.

Avec la wolframite de Panasqueira, cet ensemble peut s'appliquer avec une prédominance plus grande pour la mise en solution des ions positifs, puisque la courbe du potentiel zéta est presque constante entre les pH 5 et 10.

Cependant, entre les deux wolframites, on note une différence de comportement dans les mesures de potentiel électrocinétique. La conductivité de la wolframite de Panasqueira, dans laquelle circule l'eau, est inférieure à celle de l'eau distillée ($1,2 \cdot 10^{-6}$ et $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), tandis que pour la wolframite des Montmins nous avons une conductivité plus grande ($4,0 \cdot 10^{-6}$ et $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité du bouchon de wolframite du Portugal ne devient supérieure à celle de la solution injectée qu'à l'extérieur de l'intervalle de pH 5 à 9, lorsque la concentration ionique en H^+ et OH^- est suffisante (fig. 16).

Ceci semble dû au fait que la teneur en éléments mineurs est différente dans les deux cas. Si les teneurs, observées par spectrographie, en fer et manganèse sont très voisines, il en va autrement pour le cuivre. La wolframite des Montmins contient deux fois plus de cuivre que celle de Panasqueira, ainsi que plus de nickel, éléments de forte conductivité. D'autres éléments, comme le chrome sont représentés, mais à des teneurs sensiblement identiques dans les deux échantillons. De plus, le début d'oxydation de la wolframite des Montmins perturbe les mesures de conductibilité.

B. - SOLUTION DE RÉACTIF - WOLFRAMITE

Les phénomènes liés au potentiel électrocinétique permettent de concrétiser les processus de l'action des collecteurs.

La valeur absolue du potentiel zéta passe de quelques dizaines de millivolts à plus de cent millivolts, le signe étant négatif. Les anions $R-COO^-$, se fixant sur la surface de la wolframite, provoquent cette modification. Pour que l'équilibre ionique de la surface soit respecté, il est nécessaire que cette surface soit chargée positivement. Ce sont donc les éléments fer ou manganèse qui représentent les points où l'acide gras peut être fixé.

Calculons la densité ionique de la couverture en acide gras, sur les particules de wolframite, dans le cas de l'oléate de sodium avec de la wolframite des Montmins (granulométrie : 0,3 - 0,4 mm).

La densité électrique par centimètre carré est donnée, nous l'avons vu, par l'expression :

$$\sigma = 1,42 \cdot 10^{15} \zeta \sqrt{c}$$

où c est la concentration ionique et ζ le potentiel zéta en volts.

$$c = 3,3 \cdot 10^{-4} \times 0,7 \quad \zeta = -0,185 \text{ V} \quad \sigma = -4,0 \cdot 10^{12} \text{ charges/cm}^2$$

Si nous admettons qu'un anion R-COO^- , perpendiculaire à la surface du minéral, occupe une surface de $20 \text{ \AA}^2$ (valeur donnée par A.M. Gaudin, 1957), la couverture relative sera de :

$$\frac{4 \cdot 10^{12} \times 20}{10^{16}} = 8 \cdot 10^{-3} = 0,8 \%$$

Nous constatons donc que la fixation des anions R-COO^- ne se fait qu'en peu de points sur la surface minérale.

Quand on fait varier le pH des solutions, les courbes donnant les valeurs de la récupération, de l'angle de contact, du potentiel zéta et de la vitesse de sédimentation passent par deux maximums (fig. 37 et 38). L'un se situe dans l'intervalle de pH 7-8, le deuxième dans l'intervalle 3-4.

Si la solution de collecteur est progressivement acidifiée par l'adjonction d'acide chlorhydrique N/10, les valeurs du taux de récupération et de l'angle de contact décroissent, tandis que le potentiel électrocinétique et la vitesse de sédimentation augmentent. D'autre part, en considérant les courbes de conductivité et de neutralisation des acides gras (par exemple de l'acide oléique), on constate que l'acide gras est totalement libéré à un pH voisin de 4,3. Comme la constante de dissociation de l'acide est extrêmement faible, les ions R-COO^- ne seront qu'extrêmement peu représentés dans la solution acide.

En prenant donc les calculs donnés par la formule de σ , nous voyons que le taux de couverture est nul pour des pH voisins de 4 (d'autant plus que le potentiel zéta l'est aussi). Puisque la collection calculée ainsi est nulle, les récupérations doivent également être nulles. Ceci est vérifié dans les courbes de récupération pour les très grosses granulométries. Mais dans le cas de granulométries inférieures à 0,3 millimètre, on constate que cette récupération est positive, et, qu'en outre, le taux augmente de nouveau, pour ne s'annuler finalement que pour des pH inférieurs à 3. Un nouveau processus de collection doit intervenir en pH acide.

Si nous observons les solutions progressivement acidifiées, nous constatons qu'il se forme un louche de plus en plus intense, au fur et à mesure de la décroissance du pH. Si on les abandonne quelques heures, on constate qu'un dépôt a lieu, ce qui suggère une floculation des molécules d'acide gras sous forme de micelles. Ce phénomène de floculation est d'ailleurs bien connu pour les fortes concentrations en acides gras. De plus, la rétrogradation de la neutralisation libre des ions Cl^- et Na^+ , qui sont des flocculants. Enfin H.B. Kleven et Melle M. Raison (1955) ont étudié l'influence du pH sur la formation des micelles : ils ont constaté qu'un abaissement du pH était favorable à la formation de micelles même à des concentrations faibles, et ceci surtout à partir de pH 5.

Selon la vitesse de formation de ces micelles, les mesures sont plus ou moins perturbées d'une méthode de mesure à l'autre et d'un réactif à l'autre, ne donnant parfois qu'un simple palier au lieu d'un maximum net.

Le potentiel électrocinétique, redevenant négatif (ou diminuant de valeur) impliquerait que les micelles d'acide oléique soient chargées négativement.

Ainsi, la couverture ne serait plus réalisée par des anions isolés de R-COO^- , mais par des agrégats, globalement négatifs, fixés sur la surface positive, ainsi que par des molécules isolées

d'acide gras fixées par l'intermédiaire de leur dipole $\text{— C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{—} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ Cette action serait prépondérante

à partir de pH = 4 ; il en résulterait une augmentation de la récupération en tube Hallimond et des angles de contact. Comme, en fait, la formation des micelles est progressive, leur action propre commence à des pH beaucoup plus élevés (de l'ordre de 6,5 à 7), pour augmenter progressivement jusque vers un pH de 3,7, puis décroître par la suite.

La courbe de récupération, trouvée par les essais, n'est que la courbe résultante de la courbe de récupération par les anions et de la courbe de récupération par les micelles (fig. 41).

La chute de récupération, aux pH très acides, a pour origine probable la croissance des micelles, qui, au-dessus d'une certaine taille, rendrait toute collection inefficace. La force d'adhérence entre la micelle et la surface de la wolframite serait trop faible, car la charge de la micelle diminue rapidement avec l'augmentation de taille.

De plus, les ions H^+ voient leur action s'ajouter progressivement ; en effet, si nous examinons l'aspect des courbes, nous constatons qu'aussitôt le deuxième maximum atteint, le potentiel zéta devient très vite fortement positif. Les courbes données avec une solution de réactif tendent vers la courbe donnée par l'eau distillée, montrant par là que le collecteur, sous quelque forme que ce soit, n'a plus d'action.

Dans le cas d'adjonction de soude N/10, nous constatons que la neutralisation est complète vers les pH 8 à 9. Les ions $R-COO^-$ sont en nombre maximum, et, cependant, les courbes d'angle de contact et de récupération commencent à décroître avant le pH = 9, tandis que les courbes de sédimentation et de potentiel zéta croissent. Les anions $R-COO^-$ se fixent sur les points de la surface qui sont chargés positivement, c'est-à-dire aux points représentés par les atomes fer et manganèse. D'autre part, nous avons vu (effets de surface avec l'eau distillée) que ces ions fer et manganèse devaient être en partie libérés de la surface. Or ces ions commencent à précipiter aux pH de 8,4 (Mn^{++}) et de 7,8 (Fe^{++}) sous forme de $Mn(OH)_2$ et de $Fe(OH)_2$. Sur la surface de la wolframite, les atomes de fer et de manganèse doivent donc s'entourer d'un cortège d'anions OH^- à partir de ces pH, diminuant, par là-même, la densité en $R-COO^-$. Ainsi la collection devient de plus en plus imparfaite, et toutes les courbes régressent.

Pour les acides oléique et linoléique, à partir de pH = 9, le potentiel électrocinétique décroît brusquement. Les courbes tendent à se rapprocher de celle donnée par l'eau distillée. Les ions OH^- occupent alors, seuls, la surface de la wolframite, chassant progressivement les anions de collecteur. La dissymétrie avec l'acide linoléique doit provenir de la dégradation de l'acide, qui est légèrement oxydé, car les deux autres acides gras ont été conservés en atmosphère inerte.

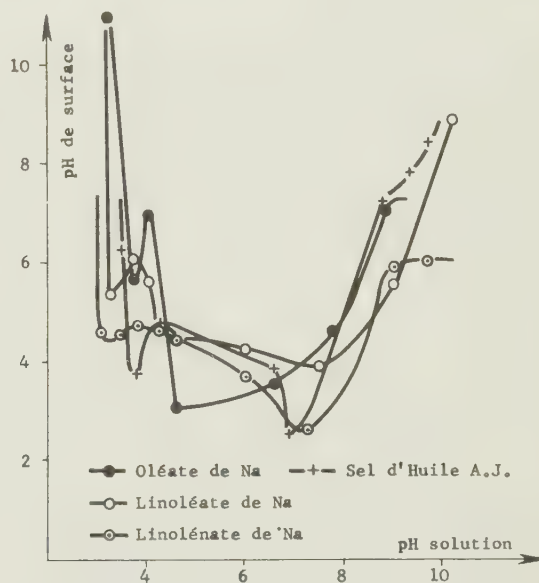
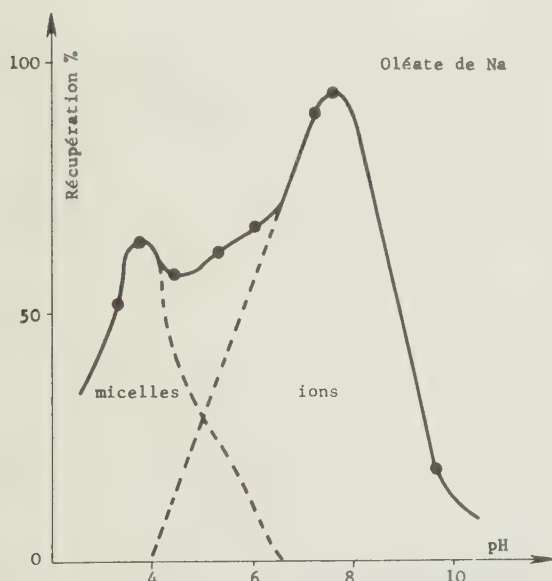


FIG. 41 (à gauche). - Wolframite des Montmins. - (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm). - Décomposition d'une courbe de récupération en fonction des processus de collection.

FIG. 42 (à droite). - Wolframite des Montmins. - Variations du pH de surface (pH_s) en fonction du pH de la solution de collecteur (pH_l) ($pH_s = pH_l + \zeta/60$).

Si nous examinons les courbes donnant le pH de la surface en fonction du pH de la solution (fig. 42), on constate une déformation progressive des courbes par rapport à celle donnée par l'eau distillée. La courbe de l'acide oléique est presque superposable à celle de l'eau, tandis que l'acide linoléique voit le pH de surface décroître jusqu'à un pH de 7,5. Ceci semble dû à l'augmentation progressive du nombre de doubles liaisons qui fait croître la "force" de l'acide correspondant.

Les courbes, donnant l'excès d'ions dans la couche diffuse (conductivité de surface) par rapport aux courbes de conductivité de surface de l'eau distillée (fig. 43), nous montrent une schématisation du phénomène d'adsorption en ions, sur la surface. Nous constatons le double maximum aux pH de 7,8 et de 3,8 - 4,3, qui correspond aux zones favorables du taux de récupération.

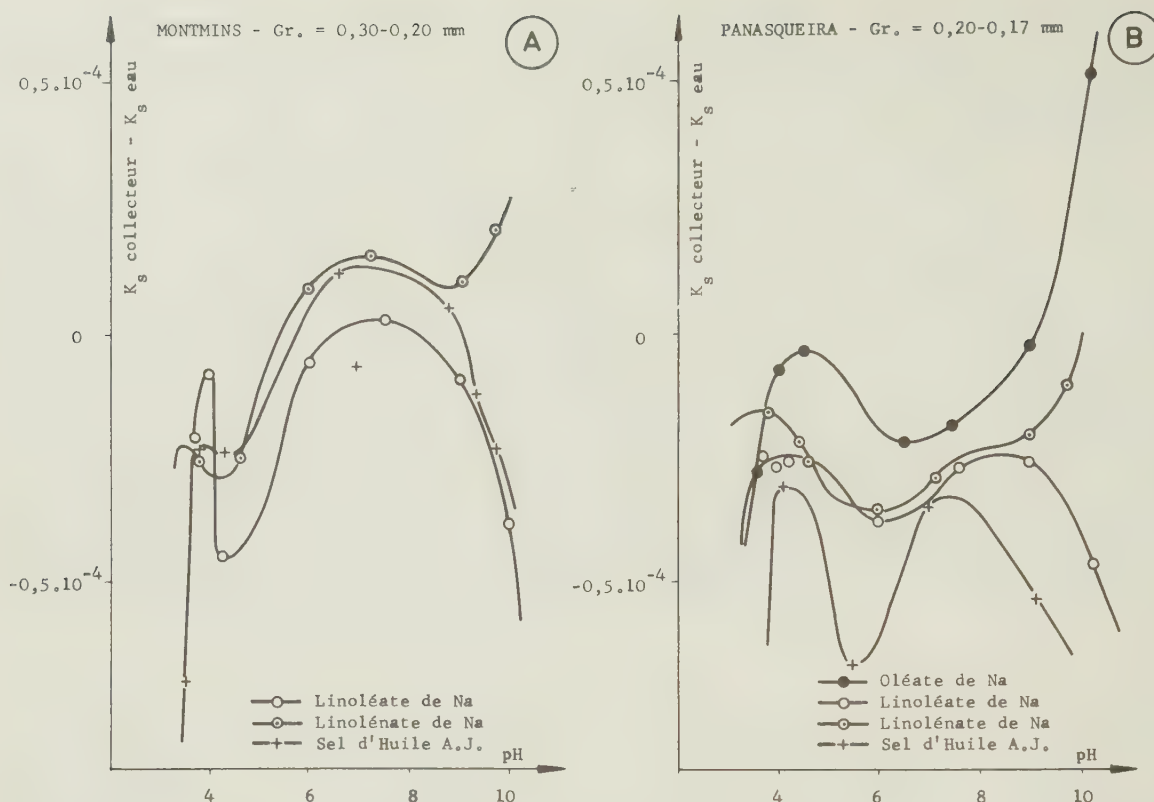


FIG. 43.- Comparaison des conductivités de surface entre les solutions de collecteur et l'eau distillée dans le cas : A - de la wolframite des Montmins (granulométrie : 0,30 - 0,20 mm) ; B - de la wolframite de Panasqueira (granulométrie : 0,20 - 0,17 mm).

II. - CONCLUSIONS GÉNÉRALES

On peut tirer quelques conclusions générales de l'étude fondamentale précédemment réalisée.

1/ Le domaine favorable pour une bonne récupération est situé dans les pH légèrement alcalins (pH de 7 à 8).

2/ Un taux de neutralisation de 70 % (10 % en soude du poids d'acide gras) semble le plus favorable. Une salification incomplète donne de meilleurs résultats qu'une salification totale. D'autre part, le prix de revient est abaissé par une plus faible consommation de soude et de réactif, car la solubilité, en cas de salification complète, amène une forte perte en réactif, par évacuation dans les mousses qui entraînent les particules flottées.

3/ Pour avoir une bonne flottation, il est nécessaire de réaliser un lavage poussé des minerais pour éliminer les oxydes de fer, poisons de la flottation, qui sont inclus dans les particules de wolframite, surtout dans le cas de celle des Montmins.

4/ Des essais d'adsorption, réalisés dans les laboratoires de "Minerais et Métaux", ont montré que le taux d'adsorption (pourcentage de collecteur fixé sur les particules par rapport à la quantité initiale de collecteur) sur la wolframite était nettement inférieur à celui obtenu sur la gangue, surtout dans le cas d'une gangue calcique.

On ne peut jouer que sur la vitesse d'adsorption, qui semble plus rapide avec la wolframite, en choisissant judicieusement le temps de conditionnement.

5/ Le problème des ultra-fins est primordial, comme dans tous les traitements de minerais "oxygénés". Un scalpage des granulométries à 15 μ est insuffisant. Il faut, sans doute, déschlammer au moins à 20 μ pour avoir une récupération valable. Malheureusement, les fines perdues ont une

teneur voisine de celle du tout venant, ce qui représente environ 20 à 25 % de perte métal par deschlammage.

6/ Le problème du relavage est très délicat. Actuellement, dans la laverie du Mazet, le concentré de flottation, titrant environ 2 % en WO_3 , n'est pas relavé par flottation, mais sur des tables à secousses, car la dilution du flotté est trop grande (on est obligé d'abattre les mousses de flottation en ajoutant de l'eau). Le deuxième point délicat du relavage provient des feldspaths qu'il est difficile de déprimer.

Des essais de relavage ont été réalisés en tube Hallimond, en conservant toujours une même concentration en solide (3g de produit pour 100 cm^3 de solution), avec du minerai tout venant de granulométrie comprise entre 300 et 50 μ . La teneur de ce minerai était relevée par adjonction de wolframite de granulométrie 100 μ , de façon à obtenir des teneurs initiales de 2,25 % ou de 1,35 % en WO_3 , ce qui correspond aux teneurs des flottés ou des préconcentrés obtenus par cyclonage en milieu dense par J.M. Maumené et recombinaison au reste du tout venant non traité.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Avec le Néo-Fat.- Consommation en réactif : 3 cm^3 (solution à 1/20^e g/litre) ; conditionnement : 1 minute ; flottation : 3 minutes.

Tout venant	2,25 % en WO_3	} $R_{\text{poids}} = 31 \% R_{\text{métal}} = 96 \%$
Concentrés	6,95 %	
Stériles	0,15 %	
1 ^{er} relavage concentrés	21,13 %	} temps de flottation : 1 minute
mixtes 1	1,18 %	
2 ^e relavage concentrés	38,80 %	} temps de flottation : 30 secondes
mixtes 2	7,36 %	

Les mixtes 1 peuvent être recyclés avec le tout venant, les mixtes 2, avec le premier relavé. Le deuxième relavage pourrait même être supprimé, car l'hydrométallurgie donne de très bons résultats avec une teneur de 20 à 25 % en WO_3 .

Avec le réactif Cyanamid 765.- Consommation en réactif : 3 cm^3 (solution à 1/20^e g/litre) ; mêmes conditions de flottation.

Tout venant	2,25 % en WO_3	} $R_{\text{poids}} = 30 \% R_{\text{métal}} = 89 \%$
Concentrés	6,64 %	
Stériles	0,40 %	

Avec l'huile A.J.- Consommation en réactif : 5 cm^3 (solution 1/20^e g/litre).

Tout venant	2,25 % en WO_3	} $R_{\text{poids}} = 29 \% R_{\text{métal}} = 89 \%$
Concentrés	6,88 %	
Stériles	0,44 %	

Avec un tout venant à 1,37 % en WO_3 et avec le Néo-Fat. Nous obtenons : consommation en réactif : 1,6 cm^3 (solution 1/20^e g/l) ; temps de flottation : 2 mn 30 secondes.

Tout venant	1,37 % en WO_3	} $R_{\text{poids}} = 27 \% R_{\text{métal}} = 86 \%$
Concentrés	4,36 %	
Stériles	0,23 %	
Relavage concentrés	8,96 %	} temps de relavage : 1 mn 30 secondes
mixtes	2,26 %	

Dans tous les essais de l'acide lactique a été utilisé comme déprimant de gangue, avec une consommation de 0,5 cm^3 d'une solution à 1 %. Son action est favorable ; en effet, dans deux essais comparatifs, nous avons eu, avec le Néo-Fat comme collecteur :

Avec acide lactique	teneur du produit à flotter	4,35 % en WO_3
	concentrés	11,10 %
	mixtes	2,02 %

Sans acide lactique	teneur du produit à flotter	4,48 %
	concentrés	8,10 %
	mixtes	2,42 %

Il est nécessaire d'ajouter, à toutes les opérations de relavage, une petite quantité de collecteur pour parfaire la séparation.

On constate que le problème du nettoyage des flottés est très délicat, et que l'opération est lente. Il faut réaliser au moins trois flottations pour atteindre une teneur voisine de 40 % en WO_3 , teneur qui n'est pas encore marchande (puisque'il faut au moins 60 %). Cependant, en traitant ces concentrés par hydrométallurgie, on pourra obtenir des concentrés marchands à haute teneur, comme c'est le cas pour le traitement des concentrés pauvres venant du tablage, dans la laverie du Mazet.

7/ Il semble que, parmi les réactifs testés, à consommation égale et pour un pH voisin de 7,5, celui qui présente les possibilités les plus grandes soit le Néo-Fat 42-12. Viennent ensuite l'huile A.J. et le réactif Cyanamid 765, très voisins l'un de l'autre au point de vue efficacité.

Cette hiérarchie a déjà été mise en valeur dans l'étude des angles de contact, du potentiel électrocinétique, de la vitesse de sédimentation et de la récupération en tube Hallimond.

Les acides gras isolés ont peut-être une action plus efficace en tube Hallimond sur des concentrés, mais, avec du minerai tout venant, la sélectivité est faible. Le taux de concentration (rapport entre la teneur du concentré et la teneur en tout venant) est plus bas (1,5 environ) que celui des réactifs complexes (3 à 3,3).

Le nombre des atomes de carbone dans la chaîne semble être à son point optimum avec 18 carbones : en effet, avec l'acide érucique, acide à 22 carbones et une double liaison, les résultats sont nettement inférieurs à ceux de l'acide oléique.

Cette étude décèle des possibilités très grandes pour la compréhension des phénomènes de flottation des minerais. En complétant les recherches de potentiel électrocinétique par une étude des phénomènes d'adsorption, en fonction des concentrations et des pH, on pourra peut-être localiser les points de fixation des collecteurs sur la surface minérale. Pour ce faire, une investigation au moyen de réactifs "marqués" peut être très utile (de Bruyn, 1955).

De même, des études de diffraction électronique pourront peut être amener une donnée supplémentaire qui s'ajoutera au dossier du phénomène si complexe de la collection.

Cependant, on est arrêté très souvent par des difficultés d'ordre microchimique pour déterminer la nature du lien entre le collecteur et la surface minérale : presque tous les chercheurs pensent à un phénomène d'adsorption d'origine électrique, mais, dans certains cas particuliers, une véritable réaction chimique peut exister. Nous voyons donc que le problème est loin d'être résolu, et qu'il nécessitera encore beaucoup de travaux avant son élucidation complète.

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAMSON H.A. (1934). - Electrokinetic phenomena and their application to Biology and Medecine. *Chemical catalog Cy. Inc*, New-York, pp. 105-106.
- ALEXANDER A.E. et JOHNSON P. (1949). - Colloïd Science. *Oxford University Press*, New-York, pp. 297-298.
- AUDUBERT R. (1938). - Propriétés électrochimiques des solutions. *Centre de Documentation Universitaire*, Paris.
- BLAZY P. (1958, paru 1961). - Contribution à l'étude des phénomènes de flottation pelliculaire. Thèse Nancy, et *Sciences de la Terre*, VIII, 3-4, pp. 261-376.
- BOGDANOV O.S., HAINMAN U.Y., PODNEK A.K. et JANIS N.A. (1957). - Investigation of the action of modifying agents in flotation. *International Mineral Dressing Congress*, Stockholm IV-4, pp. 479-491.
- BORDEAUX J.J. et HACKERMANN N. (1957). - Adsorption from solution of stearic acid on iron. Effect on electrode potential. *J. Phys. Chem.*, 61-10, pp. 1323-1327.
- BRANDELA M. (1960). - Rapport inédit. *Société "Minerais et Métaux"*, Paris.
- BRIGGS D.R. (1928). - Determination of the zeta potential on cellulose ; a method. *J. Phys. Chem.*, 32, pp. 641-675.
- BRITTON H.T.S. (1932). - Hydrogen Ions. *Chapman and Hall Ltd.*
- BULL H.B. et GORTNER R.A. (1932). - Electrokinetic potentials. *J. Phys. Chem.*, 36, pp. 111-119.
- CASSAN G. (s. d.). - La Société minière des Montmins. Rapport interne inédit.
- CHAPMAN D.L. (1913). - A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, 6 - 25, pp. 475-481.
- COHEN-ALLORO R. (1950). - L'extraction du wolfram d'un minerai à faible teneur par flottation différentielle. Thèse Alger.
- CYANAMID CO (1951). - The beneficiation of Tungsten Ores. *American Cyanamid Mineral Division*.
- CYANAMID CO (1960). - Flotation Reagents. *Mineral Dressing Notes*.
- DE BRUYN P.L. (1955). - Flotation of Quartz by cationic collectors. *Mining Engineering*, March, pp. 291-296.
- ELTON G.A.H. (1951). - Electrokinetic potentials of small particules by the sedimentation method. *J. Chem. Phys.*, U.S.A., 19 - 10, p. 1317.
- EMSCHWILLER G. (1951). - Chimie Physique. Tome II : Equilibres en solutions - Phénomènes de surface. *Presses Universitaires de France*, Paris.
- EVARD P. (1950). - Aspects particuliers du wolfram du gisement des Montmins (Allier). *Ann. Soc. géol. Belgique*, LXXIV (nov.).
- EWALD P.P. et HERMANN C. (1931). - Strukturbericht. *Akad. Verlagsgesellsch.*
- FISHER R.A. (1947). - Les méthodes statistiques adaptées à la Recherche Scientifique. *Presses Universitaires de France*, Paris.
- FREEMAN H.A. (1942). - Industrial statistics. *John Wiley and Sons*, New-York.

- FUERSTENAU D.W. (1957). - Mesuring zeta potential by streaming potential techniques. *Mining Engineering*, Aug. pp. 834-835.
- FUERSTENAU D.W. (1957). - Correlation of contact angles, adsorption density, zeta potentials and flotation rate. *Mining Engineering*, Dec., pp. 1365-1367.
- FUERSTENAU D.W., METZGER P.H. et SEELE G.D. (1957). - How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Eng. Mining J.*, March, pp. 93-95.
- GATHEN R. (von Der) (1960). - Die Eignung einiger Fettsäure-Kondensations produkte als Sammler für feinstkörnigen Wolframit und feinstkörnigen Scheelit. *Bergbauwissenschaft*, July, pp. 352-360.
- GAUDIN A.M. (1957). - Flotation. *MacGraw Hill Book Cy, Inc.*, New-York, 2nd Ed.
- GAUDIN A.M. et FUERSTENAU D.W. (1955). - Quartz flotation with anionic collectors. *Mining Engineering*, Jan. pp. 66-72.
- GAUDIN A.M. et FUERSTENAU D.W. (1955). - Quartz flotation with cationic collectors. *Mining Engineering*, Oct. pp. 958-962.
- GORE W.L. (1952). - Statistical methods for chemical experimehtation. *Interscience Publishers Inc.*, New-York.
- GOUY M. (1910). - Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys.*, 4-9, pp. 457-468.
- HALLIMOND A.F. (1944). - Laboratory apparatus for flotation tests. *Mining Magazine*, 70, pp. 87-90.
- HARTLEY G.S. et ROE J.W. (1940). - *Trans. Faraday Soc.*, 36, p. 101.
- HELMHOLTZ H.L.F. (von) (1879). - Studien über elektrische Grenzsichten. *Ann. Physik.*, 4-7, pp. 337-382.
- HOEL P.G. (1947). - Introduction to mathematical statistics. *John Wiley and Sons Inc.*, New-York.
- INSTITUT NATIONAL DE LA STATISTIQUE ET DES ETUDES ECONOMIQUES (1947). - Leçons sur l'estimation statistique. *Imprimerie Nationale*, Paris.
- JOHANSEN P.G. et BUCHANAN A.S. (1957). - An electrokinetic study by the streaming potential method of ion exchange at oxide mineral surfaces. *Austr. J. Chem.*, 10-4, pp. 392-397.
- JUNG J. (1936). - Itinéraire géologique à travers la Basse Auvergne et la montagne bourbonnaise. *Rev. Sc. Nat. Auvergne*, 1, Fasc. 5.
- KIVALO P. et LEHMUSVAARA E. (1957). - An investigation into the collecting properties of some components of Tall Oil. *International Mineral Dressing Congress*, Stockholm VI, 2, pp. 557-589.
- KLEVENS H.B. et RAISON M. (1955). - The effect of pH on micelle formation. *1er Congrès mondial de la Détérgence et des Produits tensio-actifs*.
- KRUYT H.P. (1920-1949). - Colloid Science. *Elsevier Publ. Co.*, New-York.
- MACK G.L. et LEE D.A. (1936). - The determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. *J. Phys. Chem.*, 40, pp. 168-176.
- MAUMENE J.M. (1958, paru 1963). - Préconcentration d'un minerai de wolfram à basse teneur par cyclonage en milieu dense. Thèse Nancy, et *Sciences de la Terre*, V, 4, pp. 255-315.
- MILIČKA L. (1957). - Über eine neue Erklärung der elektrokinetischen Erscheinung. *Kolloid Z. Dtsch.*, 155 - 1, pp. 32-38.
- MONJALLON A. (1954). - Introduction à la méthode statistique. *Vuibert*, Paris.
- MOTHES M.J. (1952). - Techniques modernes de contrôle des fabrications. *Dunod Ed.*, Paris.
- O'CONNOR D.J. (1956). - A new method of expression of electrokinetic data. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15-7, pp. 938-942.
- O'CONNOR D.J. (1957). - Electrokinetic properties and surface reactions of scheelite. *Second International Congress of Surface Activity*, Londres, E.B., pp. 226-237.
- O'CONNOR D.J. et BUCHANAN A.S. (1953). - Electrokinetic properties of Cassiterite. *Austr. J. Chem.*, 6 - 3, pp. 278-293.

- O'CONNOR D.J., JOHANSEN P.G. et BUCHANAN A.S. (1956).⁴ Electrokinetic properties and surface reactions of Corundum. *Trans. Faraday Soc.*, G.B., 52-2, pp. 229-236.
- O'CONNOR D.J., STREET N. et BUCHANAN A.S. (1954). - Charge densities and surface conductance at solid - solutions interfaces. *Austr. J. Chem.*, 7 - 3, pp. 245-255.
- PALACHE C., BERMAN H. et FRONDEL C. (1951). - Dana's system of mineralogy. *Wiley and Sons Inc.*, New-York, T. 2.
- PASCAL P. (1952). - Chimie générale. Tome 4 : Applications de la théorie des ions. Systèmes dispersés. *Masson Ed.*, Paris.
- PETERSEN W. (1938). - La flottation. *Dunod Ed.*, Paris.
- PRYOR E.J. (1955). - An introduction to Mineral Dressing. *Mining Publication Ltd.*, Londres.
- RAGUIN E. (1944). - Le massif de granite des Montmins. *C.R. Coll. Serv. Carte géol. France*, Paris 27 sept.
- RANKAMA K. et SAHAMA T.G. (1950). - Geochemistry. *The University of Chicago Press*.
- RISSER R. et TRAYNARD C.E. (1958). - Les principes de la statistique mathématique. *Gauthier-villard Ed.*, Paris.
- SEYER P. (1952). - Concentration des minerais de wolframite en France et dans le monde. *Ann. Mines* Paris, III-IV, pp. 5-92.
- SLAVINA V.N. et MITROFANOV S.I. (1956). - Flottation Hubnérite - Wolfram et Fluorine par les Alkylsulfates. *Chemical Abstracts*, 10 Nov. p. 15 367.
- SOLLENBERGER C.L. et GREEWALT R.B. (1958). - Relation effectiveness of sodium silicate of different silica-soda ratio as gangue depressant in non metallic flotation. *Mining Engineering*, June, pp. 691-693.
- SPURNY J., DOBIAS B. et HEJL V. (1957). - Studium der Phasengrenzen mineral Lösung für Zwecke der Flotationsforschung. I. Indirekteverfolgung dez zeta Potentialsmittels der Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode. *Collect. Czechosl. Chem. Com.*, 22 - 5, p. 1530.
- STERN O. (1924). - The theory of the electrolytic double layer. *Z. Elektrochem.*, 30, pp. 508-516.
- SUTHERLAND K.L. et WARK I.W. (1955). - Principles of flotation. *Australian Inst. of Min. and Metal.*
- TAGGART A.F. (1945). - Handbook of Mineral Dressing Section 12. *Wiley and Sons Inc.*, New-York.
- TAGGART A.F., TAYLOR T.C. et INCE C.R. (1930). - Experiments with flotation reagents. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, n° 87, pp. 285-386.
- WOLF J.P. (1948). - Étude potentiométrique des propriétés acidimétriques des acides gras et de leurs dérivés. *Oléagineux*, nov. n° 11.
- ZADRA J.B. (1959). - Milling and processing tungsten. *U.S. Bureau of Mines*, Information circular 7 912.

TABLES DES ILLUSTRATIONS

	Pages
FIG. 1.- Evolution des cours de la wolframite sur le marché de Londres	15
2.- Structure cristalline de la scheelite	18
3.- Schéma du traitement par flottation de la scheelite à la mine de Pine Creek...	19
4.- Coupe Nord-Sud de la concession des Montmins	20
5.- Particularités du minerai des Montmins décelées sur un négatif de lame mince	22
6.- Schéma de l'usine de traitement des minerais de wolframite des Montmins (Allier)	24
7.- Schéma du traitement de minerai de wolframite et cassitérite de Panasqueira (Portugal).....	27
8.- Principe de la séparation du minerai de sa gangue dans une flottation par écumes	30
9A.- Equilibre d'une bulle d'air en contact avec une surface minérale sous l'eau....	32
9B.- Schéma du dispositif de mesure des angles de contact.....	32
10.- Relation entre le potentiel électrique et la distance entre la surface d'une particule chargée et le sein d'un liquide	33
11.- Dispositifs de mesure des phénomènes électriques agissant autour de particules minérales plongées dans un liquide. Cellule de microélectrophorèse, Cellule de potentiel d'écoulement	36
12.- Cellule utilisée pour la mesure du potentiel électrocinétique	37
13.- Schéma du montage utilisé pour la mesure du potentiel électrocinétique.....	37
14.- Microcellules de laboratoire (cellules Hallimond modifiées)	39
15.- Wolframite de Panasqueira.- Test de reproductibilité des mesures du potentiel électrocinétique avec un sel de Néo-Fat en solution	42
16.- Distorsion au voisinage de la neutralité des mesures de conductivité avec l'eau distillée (bouchons de wolframite des Montmins et de Panasqueira).....	46
17.- Variations de l'angle de contact de la wolframite collectée par le Néo-Fat salifié à des taux croissant en fonction de la concentration.....	50
18.- Variations du pH des solutions de collecteur en fonction de la concentration...	50
19.- Variations des angles de contact sur une surface polie des Montmins pour divers collecteurs.....	51
20 et 21.- Tests de proportionnalité entre la pression d'injection de la solution dans les bouchons de wolframite des Montmins et de Panasqueira et la différence de potentiel créée entre les électrodes du bouchon	52
22.- Variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH avec des particules de wolframite en présence d'eau distillée.....	53
23.- Variations de la conductivité de surface en fonction du pH dans le cas de bouchons de wolframite traversés par de l'eau distillée.....	53
24 et 25.- Wolframite des Montmins et de Panasqueira.- Variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH avec des solutions de sels de sodium d'acides gras.....	56 et 57
26, 27 et 28.- Wolframite des Montmins et de Panasqueira.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en sel de sodium d'acides gras.....	60 à 62
29.- Wolframite des Montmins.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction de la concentration en réactif salifié à 20 % en poids de soude.....	62

FIG. 30 et 31.- Wolframite des Montmins.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction du pH des solutions de collecteur	64 et 65
32.- Wolframite des Montmins.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire réalisée avec des solutions de collecteurs variés en fonction du pH et de la concentration en réactif	66
33.- Wolframite de Panasqueira.- Variations de la récupération en microcellule de laboratoire en fonction du pH des solutions de collecteur	67
34, 35 et 36.- Wolframite des Montmins et de Panasqueira.- Variations de la vitesse de sédimentation en fonction du pH dans les solutions de collecteur utilisées...	68 à 70
37 et 38.- Wolframite des Montmins.- Corrélations entre les valeurs des angles de contact, des récupérations, des potentiels électrocinétiques et des vitesses de sédimentation dans des solutions de sel d'huile A.J. et de linoléate de sodium..	74
39.- Wolframite des Montmins.- Variations de la conductivité en fonction du pH au cours des mesures de potentiel électrocinétique	78
40.- Variations du pH de surface des particules de wolframite en fonction du pH de la solution de collecteur	81
41.- Wolframite des Montmins.- Décomposition d'une courbe de récupération en fonction des processus de collection	83
42.- Wolframite des Montmins.- Variations du pH de surface en fonction du pH de la solution de collecteur	83
43.- Comparaison des conductivités de surface entre les solutions de collecteur et l'eau distillée dans le cas de la wolframite des Montmins et de Panasqueira..	84

TABLES DES MATIÈRES

	Pages		Pages
AVANT-PROPOS	7	ZUSAMMENFASSUNG	9
RESUME	9	СОДЕРЖАНИЕ	10
ABSTRACT	9	INTRODUCTION.....	11

Première Partie PRELIMINAIRES

I. - Historique du tungstène	13
A - Des origines à 1900	13
B - De 1900 à nos jours	13
II. - Ressources, production, consommation et cours du tungstène	14
III. - Les minéraux du tungstène.....	16
IV. - Traitement des minerais de tungstène.....	18
V. - Gîte de wolframite des Montmins (Allier).....	19
A - Géologie du gisement.....	19
a) Cadre géologique	19
b) Tectonique	19
c) Pétrographie	20
d) Le système filonien	20
B - Exploitation et traitement.....	21
a) Généralités	21
b) Les ateliers de concentration	23
VI. - Gîte de wolframite de Panasqueira (Portugal).....	25
A - Géologie résumée du gisement.....	25
a) Cadre du district minier	25
b) Tectonique	26
c) Le système filonien	26
B - Traitement	26
a) Fraction supérieure à 250 μ	27
b) Fraction inférieure à 250 μ	27
c) Flottation des sulfures	28
d) Finitions et bilans métallurgiques	28

Deuxième Partie
ETUDE DES PHENOMENES LIES A LA FLOTTATION PAR ECUMES

I.- La flottation par écumes	29
A - Définition	29
B - Les réactifs.....	29
II.- Buts de l'étude.....	31
III.- Mesure des angles de contact	31
A - Tensions interfaciales et angles de contact	31
B - Méthodes de mesures	32
IV.- Phénomènes électriques.....	33
A - Généralités.....	33
B - Double couche et potentiel électrocinétique	33
C - Potentiel électrocinétique ou potentiel ζ	35
D - Méthodes de mesure du potentiel électrocinétique et de la charge spécifique.....	36
V.- Taux de récupération.....	39
A - Principe	39
B - Appareillage utilisé	39
VI.- Vitesse de sédimentation.....	41
VII.- Précision des mesures.....	41
A - Angles de contact.....	41
B - Potentiel électrocinétique.....	41
C - Vitesse de sédimentation	41
D - Récupération en tube Hallimond.....	42
VIII.- Corrélations	42
A - Corrélations simples.....	42
B - Corrélations multiples et partielles	43
IX.- Solutions de réactifs et minerais	45
A - Les réactifs.....	45
a) <i>Acides de la série grasse</i>	45
b) <i>Réactifs à base d'acides gras</i>	45
c) <i>Préparation des réactifs</i>	45
B - L'eau	46
C - Préparation du minerais.....	47

Troisième Partie
RESULTATS

I. - Angles de contact.....	49
A - Réactifs testés	49
B - Influence de la concentration	49
C - Influence de la neutralisation.....	50
D - Influence du pH.....	51
II. - Potentiel électrocinétique.....	51
A - Rapport E/P	51
B - Eau distillée	51
C - Réactifs.....	58
a) <i>Influence de la granulométrie</i>	58
b) <i>Influence du pH</i>	58
III. - Récupération.....	58
A - Influence du temps de conditionnement et de la température de la pulpe pendant ce conditionnement.....	58
B - Réactifs testés	59
C - Influence de la granulométrie.....	59
D - Influence de la concentration en réactifs	59
E - Influence de la neutralisation.....	59
F - Influence du pH.....	59
G - Influence du réactif.....	63
H - Influence des activants et des déprimants	63
I - Wolframite de Panasqueira.....	63
IV. - Vitesse de sédimentation.....	66
V. - Corrélations.....	75

Quatrième Partie
INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS GENERALES

I. - Propriétés électrochimiques des solutions diluées.....	77
II. - Modifications des interfaces	80
A - Eau distillée - wolframite.....	80
B - Solution de réactif - wolframite	81
III. - Conclusions générales	84
BIBLIOGRAPHIE	87
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	91

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GV (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 358
1965

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
« LA SÉPARATION ÉLECTROSTATIQUE »

Vu et approuvé :

Nancy, le 7 décembre 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. URION

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 8 décembre 1960

Le Recteur de l'Académie de Nancy

P. IMBS

